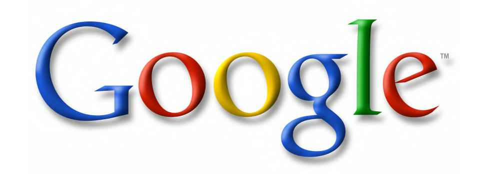



1817
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

LES ULTRAMICROSCOPES

ET LES OBJETS

ULTRAMICROSCOPIQUES

LES ULTRAMICROSCOPES

ET LES OBJETS

ULTRAMICROSCOPIQUES

PAR

A. COTTON

CHARGÉ DE COURS A L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE)

ET

H. MOUTON

DOCTEUR ÈS SCIENCES
ATTACHÉ A L'INSTITUT PASTEUR

PARIS

MASSON & Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1906

INTRODUCTION

De tous les instruments de physique, celui qui a rendu le plus de services dans toutes les branches de la science considérées dans leur ensemble est probablement le microscope. Dans le dernier demi-siècle, il s'est tout à la fois perfectionné et adapté aux recherches les plus diverses, et sous des formes variées, il a aujourd'hui sa place dans tous les laboratoires. C'est surtout aux biologistes que cet instrument a été précieux : c'est à leur demande que les constructeurs se sont appliqués à le rendre de plus en plus puissant ; au fur et à mesure que le microscope délimitait nettement la forme d'objets plus petits, la structure de la matière vivante, d'une part, apparaissait plus complexe, l'existence même d'un certain nombre d'êtres très petits parmi lesquels les agents de diverses maladies virulentes était, d'autre part, mise en évidence.

C'est grâce à la collaboration féconde des constructeurs et de physiciens, au premier rang desquels il faut placer Abbe, que le microscope a reçu les perfectionnements qui ont permis ces découvertes. Mais il semble que la puissance de cet instrument sous la forme qu'il possède aujourd'hui ne puisse plus être beaucoup augmentée, et cependant il y a un très grand nombre d'objets qui, par leurs trop faibles dimensions, échappent à l'observation microscopique, et qu'il serait intéressant de connaître. Ces objets qu'on appelle *ultramicrosco-*

piques se rencontrent partout. Non seulement certains liquides minéraux et la plupart des liquides organiques, de ceux qui existent naturellement dans les êtres vivants ou qu'on en peut dériver, en sont remplis ; mais les liquides en apparence les plus limpides, comme l'eau distillée ordinaire des laboratoires n'en sont pas exempts. Il y a même certainement parmi ces objets des êtres vivants.

Depuis quatre ans, grâce aux travaux de Siedentopf et Zsigmondy, on est en possession de méthodes qui permettent, dans un assez grand nombre de cas, non pas d'étudier ces objets, d'en connaître la forme et les détails, mais de les voir. A l'aide des *appareils ultramicroscopiques*, on peut mettre en évidence des objets dont les dimensions, inférieures à celles des longueurs d'ondes lumineuses et des objets microscopiques les plus petits, s'évaluent non plus en μ (microns) ou millièmes de millimètre, unité ordinaire des micrographes, mais en $\mu\mu$ ou millionièmes de millimètre. Dans certaines circonstances, *d'ailleurs exceptionnelles*, on peut voir des objets qui n'ont qu'un diamètre de quelques $\mu\mu$, et ne dépassent par conséquent pas beaucoup les dimensions qu'on est conduit à attribuer aux molécules.

Nous avons cherché dans ce petit livre à donner une idée de l'ensemble des recherches déjà effectuées sur les *objets ultramicroscopiques* et des conséquences qu'on peut dès à présent tirer de ces travaux. Nous avons cru devoir tout d'abord rappeler, en utilisant surtout les mémoires récents de Lord Rayleigh, en quoi consiste la théorie physique du microscope et comment elle conduit à l'existence d'une limite de visibilité. Le chapitre premier qui est consacré à cette question est surtout destiné aux physiciens. Les lecteurs qui s'intéresseraient surtout aux applications ne devront pas s'effrayer

de l'aspect un peu mathématique de ces premières pages. Dans le chapitre II, nous examinons l'emploi de la lumière ultra-violette dont on a fait récemment une application intéressante, mais dont il ne faut pas attendre, pour le moment du moins, qu'elle fasse reculer considérablement la limite des dimensions qu'on peut déterminer avec le microscope. Nous rappelons ensuite (chap. III) dans quelles conditions on peut rendre visibles les objets ultramicroscopiques. Ces conditions ont été énoncées par Siedentopf et Zsigmondy dont nous décrivons les appareils. Nous donnons ensuite quelques détails sur celui que nous avons nous-mêmes réalisé.

Le reste du livre est consacré aux objets ultramicroscopiques ; un chapitre (chap. IV) a pour objet l'étude de ceux qui sont répartis à l'intérieur de corps solides transparents (particules d'or dans les verres rubis, particules de certains cristaux colorés) ou forment des dépôts à leur surface (dépôts métalliques et spécialement dépôts d'argent à la surface du verre). Nous abordons ensuite l'étude des objets ultramicroscopiques dans les liquides (chap. V) : nous cherchons comment on peut, depuis les travaux de Spring, éviter ceux qui s'y trouvent accidentellement et dont il n'est pas toujours facile de se débarrasser, puis comment on peut en faire apparaître d'une nature déterminée et assister à leur formation (par exemple dans une précipitation chimique). Nous examinons ce caractère qui leur est commun avec quelques objets microscopiques très petits, mais qu'ils possèdent généralement d'une manière plus nette, le mouvement brownien, dont tous les caractères ne sont pas encore expliqués malgré d'importants travaux. Le chapitre VI est consacré à l'étude spéciale des liquides colloïdaux, soit que la matière contenue dans le solvant soit directement résoluble en particules ultra-

microscopiques, soit qu'une telle structure n'ait pu être directement mise en évidence. Nous exposons comment dans l'un et l'autre cas l'ensemble des propriétés physiques et chimiques qui caractérisent les liquides colloïdaux s'explique en admettant que ces liquides possèdent une structure granulaire. Certains de ces caractères nous ont paru mériter un examen plus détaillé ; nous faisons dans le chapitre VII une étude spéciale du transport électrique au moyen de l'ultramicroscope. Nous montrons avec quelle rapidité les granules des colloïdes obéissent à l'influence du courant, et comment, grâce à cette propriété, le microscope pourrait, semble-t-il, rendre quelque jour des services dans l'étude des courants variables. Nous examinons d'autre part dans le chapitre VIII, les procédés indirects qui peuvent nous fournir des notions encore bien vagues, il est vrai, sur la forme et les propriétés des granules colloïdaux, notamment ceux qui se rattachent aux phénomènes magnéto-optiques et à la biréfringence accidentelle. Les méthodes physiques un peu délicates dont on se sert dans ces recherches ont été surtout appliquées jusqu'ici à des milieux non organisés, mais les travaux d'Ambronn et de Braun permettent de penser qu'elles pourraient être utilisées pour révéler chez les êtres vivants l'existence de structures régulières extrêmement fines. De ce chapitre, comme des précédents, se dégage cette conclusion qu'il y a continuité entre les liquides colloïdaux proprement dits et les suspensions grossières.

Nous examinons enfin le rôle des objets ultramicroscopiques en biologie (chap. IX). Dans les recherches de cet ordre peuvent intervenir d'une part les liquides colloïdaux (colloïdes organiques, liquides diastasifères) et d'autre part des élément figurés ultramicroscopiques (microbes invisibles). Nous montrons pour quelles raisons les ultramicroscopes n'ont pas

encore reçu d'applications importantes dans ces recherches. C'est surtout parce qu'ils nous font mieux connaître les matières colloïdales que ces appareils peuvent prétendre dès à présent n'avoir pas été inutiles aux biologistes.

On voit par ce qui précède quelle est la variété des questions dans lesquelles les procédés d'investigation ultramicroscopique peuvent utilement intervenir. Nous ne pouvions songer à exposer en détail toutes ces questions, encore moins à donner une bibliographie complète des travaux qui s'y rattachent. Nous avons peut-être fait à nos propres travaux une place que l'on pourra trouver trop large. Nous avons pensé en effet qu'il pourrait être utile de publier ici avec quelque détail les expériences que nous avons poursuivies depuis trois ans sur divers sujets qui rentrent dans le cadre de cet ouvrage et sur lesquelles nous n'avions donné jusqu'ici que des indications sommaires. Sur beaucoup d'autres questions, nous avons cherché à donner une vue d'ensemble sans trop nous préoccuper d'être complets. Si nous avions voulu faire une étude systématique de tout ce qui se rattache aux objets ultramicroscopiques, nous aurions été conduits à écrire, sur ces très petits objets, un trop gros livre.

Juillet 1906.

A. Cotton. H. Mouton.

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE PHYSIQUE DU MICROSCOPE
LIMITE DE VISIBILITÉ DES OBJETS MICROSCOPIQUES

Insuffisance de la théorie géométrique. — Il est inutile d'indiquer ici comment on fait dans l'optique géométrique élémentaire la théorie du microscope ; nous rappellerons seulement que l'on suppose d'abord que l'objet à étudier, quelle que soit sa nature — en fait très variable — est assimilable à un ensemble de points lumineux envoyant des rayons qui pénètrent dans le microscope ; on admet ensuite que ces rayons, se propageant en ligne droite, se réfractent suivant les lois connues sur les surfaces des lentilles : on trouve alors qu'à chaque point de l'objet correspond un point qui est son image et qu'à un ensemble de points constituant un objet plan normal à l'axe correspond une image également plane et semblable à l'objet.

Puisque l'image est semblable à l'objet, on pourrait voir des détails aussi petits qu'on voudrait dans un objet microscopique, si le microscope supposé parfaitement corrigé de tous les défauts (aplanétisme (1), achromatisme) avait un

(1) On dit qu'un instrument est aplanétique lorsqu'il donne d'un petit objet plan normal à l'axe optique une image qui est également plane et normale à l'axe optique. Il est utile de rappeler ici la condition d'aplanétisme

grossissement suffisant. Il suffirait en effet que l'on voie sous un diamètre apparent assez grand ce qui correspond dans le plan de l'image au détail qu'il s'agit d'étudier. Or, le grossissement est précisément le rapport des diamètres apparents de l'image et de l'objet et l'on sait qu'on peut théoriquement augmenter ce grossissement dans telle proportion qu'on veut, les défauts d'achromatisme étant supprimés en employant une source d'une seule couleur et les autres défauts en rétrécissant par des diaphragmes les faisceaux utilisés. Or, l'expérience donne des résultats tout différents. Lorsqu'on augmente le grossissement de plus en plus, les images ne permettent pas d'apercevoir des détails de plus en plus fins, et si on cherche à employer des diaphragmes, l'image devient tout à fait mauvaise.

L'expérience montre que, même avec les meilleurs microscopes employés actuellement, si l'on observe de très petits objets, les apparences changent beaucoup avec la mise au point, et ne renseignent pas du tout sur la forme de ces objets : la dimension limite dépend d'ailleurs de l'objet qu'on regarde et ne peut pas être fixée d'une façon précise. Si l'objet est formé seulement de points isolés les uns des autres et sans dimensions appréciables, et qu'on considère deux points voisins, on trouve qu'on ne les distingue plus sur l'image si leur distance est inférieure à une certaine valeur limite qui définit le pouvoir séparateur du microscope.

(théorème de Lagrange). Soit n l'indice du milieu où se trouve l'objet, y une dimension linéaire du même objet, α l'angle que fait avec l'axe un rayon partant du point de l'objet situé sur l'axe. Ce rayon se réfracte et vient passer par le point de l'image situé sur l'axe optique en faisant avec cet axe un angle α' ; n' est l'indice du milieu où se forme l'image et y' la dimension de celle-ci. Un instrument est aplanétique si l'on a $ny \sin \alpha = n'y' \sin \alpha'$. (Voir la démonstration simple donnée par Ch. Hockin en 1881 dans Everett, *Ph. Mag.*, t. 4, p. 170 ; 1902).

Ce pouvoir séparateur, à partir d'une valeur relativement faible du grossissement (celle qui est suffisante pour que l'image correspondante soit vue sous un angle d'une minute environ, nécessaire pour que l'œil puisse distinguer deux points voisins), n'augmente plus avec ce grossissement. On ne saurait trop insister sur ce fait que ce n'est pas le grossissement qui est la grandeur qu'il importe le plus de connaître lorsqu'on veut estimer le bénéfice qu'on peut tirer de l'emploi du microscope pour l'examen de très petits objets. Dans le travail qu'on va lire sur les objets ultramicroscopiques, on verra qu'on emploie rarement des grossissements forts (supérieurs à 500 par ex.).

Rôle de la diffraction. Théorie de Helmholtz et de Lord Rayleigh. — Ce qui fait que la théorie géométrique du microscope est insuffisante, c'est qu'elle néglige complètement les phénomènes de diffraction. Si l'on tient compte de ces phénomènes, on trouve que l'image d'un point n'est pas un point, mais une petite tache lumineuse de dimensions d'autant plus grandes et d'éclat d'autant plus faible que le faisceau de rayons recueilli par le microscope est plus étroit. On comprend dès lors que si les points de l'objet sont trop rapprochés l'image sera forcément confuse ; que si on considère par exemple seulement deux points très voisins, les taches qui leur correspondent empiéteront l'une sur l'autre si la distance qui les sépare est trop petite. Si ces images empiètent trop l'une sur l'autre pour qu'on puisse les distinguer, il sera inutile d'augmenter le grossissement : il se trouve en effet que le diamètre de chacune des taches augmente lui aussi, comme la distance de leurs centres, proportionnellement au grossissement (1).

(1) Les observations ultramicroscopiques faites par les procédés qui seront

En tenant compte de ces phénomènes de diffraction, on peut calculer le pouvoir séparateur d'un microscope : nous allons indiquer rapidement de quelle manière ; la marche que nous suivrons est celle de Helmholtz (1) sous la forme que lui a donnée Lord Rayleigh, qui a apporté à cette étude des contributions fort importantes. On verra plus loin qu'il y a une autre méthode, celle de Abbe, où l'on se place à un autre point de vue. Si nous indiquons d'abord, contrairement à l'ordre historique, la solution de Lord Rayleigh, c'est que le mode d'exposition qu'il emploie s'applique précisément au cas des observations ultramicroscopiques dont il va être question ici ; c'est qu'aussi cette théorie, comme on va le voir, rend compte sous une forme très simple et ne nécessitant pour ainsi dire aucun calcul du rôle de la diffraction dans le microscope et aussi dans les instruments d'optique en général.

Avant de reproduire, ce que nous ferons presque textuellement, le raisonnement de Lord Rayleigh (2), nous rappellerons deux principes d'optique physique sur lesquels il s'appuie :

1° Dans la théorie ondulatoire, un point lumineux P (fig. 1) est le centre d'une onde qui va en s'agrandissant de plus en plus au fur et à mesure qu'elle s'en éloigne. Si cette onde

décrits plus loin mettent bien en évidence que lorsque le grossissement est suffisant, l'image d'un point brillant est une tache de dimensions sensibles sans relations avec la grandeur de l'objet. Il résulte de là qu'un objet microscopique observé sur fond noir paraît plus gros qu'il n'est réellement et qu'au contraire observé comme d'habitude par transparence, il paraît plus petit. Il ne faut donc pas attribuer une valeur absolue aux dimensions que les micrographes indiquent pour les très petits objets voisins de la limite de visibilité (V. Nelson, *J. of the R. Micr. Soc.*, p. 579 ; 1903).

(1) Helmholtz, *Pogg. Annalen*, Jubelband, 1874.

(2) Lord Rayleigh, *Philos. Magaz.*, t. 42, p. 467 ; 1896 ; et *J. of the Roy. Micr. Soc.*, p. 447 ; 1903.

doit traverser une ouverture LL′ découpée dans un écran, elle est modifiée. Le principe d'Huygens permet de trouver l'effet que l'onde modifiée produit sur un point B situé au delà



Fig. 1.

de l'écran. On considère dans le plan de LL′ de petits éléments de surface, et on admet que chacun d'eux se comporte comme une source envoyant au point considéré des ondes secondaires dont les effets se superposent. Il faut bien entendu dans cette superposition tenir compte des phases qui ne sont pas les mêmes pour toutes les ondes secondaires.

2° Si les rayons partis d'un point lumineux A (fig. 2) traversent une lentille LL′ (ou un système de lentilles), et viennent converger en un point B qui est l'image de A, tous ces rayons mettent, comme on sait, le même temps pour aller de A à B. Dans la théorie ondulatoire, ce principe peut s'énoncer ainsi : toutes les ondes secondaires considérées comme précédemment sur LL′ arrivent au point B en concordance complète de phase. En ce point B, il y a donc un maximum d'éclairement ; mais en fait B n'est que le centre de la tache de diffraction qui constitue l'image de A, parce que ce n'est qu'au fur et à mesure qu'on s'éloigne de B que les différences de phase qui interviennent de plus en plus finissent par rendre l'intensité lumineuse insensible. En étudiant ces différences de phases, on se rend compte de la distribution de la

lumière sur la tache image (et sur les anneaux qui l'entourent).

Lord Rayleigh considère alors un point P voisin de A dans le plan de l'objet : comme A, ce point est lumineux par lui-même et envoie autant de lumière que A. Les ondes qui en partent et qui arrivent en B ne sont pas tout à fait d'accord, et leur désaccord s'accroît lorsque l'intervalle AP augmente. Quand cet intervalle est très petit, la différence de phase, quoique mathématiquement existante, ne produit aucun effet sensible, et l'éclairement en B qui est dû à P est aussi important que celui qui est dû à A. Dans ces conditions il est évident que dans l'image les deux points A et P ne paraîtront pas séparés.



Fig. 2.

La question est de savoir jusqu'à quelle valeur il faut augmenter la distance AP pour que les deux points paraissent distincts. On ne peut donner à cette question une réponse rigoureuse. Mais on peut voir immédiatement sans calculs que la séparation sera certainement obtenue quand les différences de marche qui existent entre les diverses ondes secondaires qui amènent en B la lumière issue de P atteindront exactement la valeur d'une longueur d'onde. La plus grande différence de marche existe entre les ondes secondaires qui traversent l'objectif en ses points extrêmes L et L'. (Si en effet ces ondes secondaires issues de L et de L' arrivent en B avec une différence de marche d'une longueur d'onde, on pourra à chaque élément tel que M en faire correspondre un autre

qui envoie des vibrations arrivant en B en complet désaccord avec les précédentes).

Si cette condition est remplie, l'éclairement que produit la source P au point B devient alors relativement faible (et même s'annule complètement pour certaines formes données à l'ouverture LL'). La séparation sera donc certainement obtenue. La recherche du minimum de la distance AP est donc ramenée au problème de géométrie suivant : où doit être situé le point P pour que les chemins optiques PL'B et PLB diffèrent d'une longueur d'onde. En tenant compte de ce que les chemins AL'B et ALB sont équivalents, on voit qu'on peut négliger les chemins parcourus à droite de la ligne LL', de sorte qu'on a simplement à écrire que la différence des deux chemins PL et PL' est égale à une longueur d'onde. Or, si AP est très petit, on voit immédiatement qu'on a :

$$AL' - PL' = \varepsilon \sin \alpha$$

en appelant ε la distance AP que l'on cherche et α l'angle L'AB. De même, on trouve :

$$PL - AL = \varepsilon \sin \alpha$$

et par conséquent,

$$PL - PL' = 2\varepsilon \sin \alpha.$$

Pour que les deux points soient séparés, il faut donc que AP ou ε soit au moins égal à $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$ (1).

(1) Il n'est pas inutile de montrer que ce raisonnement s'applique à tous les instruments d'optique. Examinons par exemple le cas de la lunette astronomique. Deux points distants d'une longueur ε ne sont séparés que lorsque ε est plus grand que $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$. Soit D la distance de ces deux points à l'objec-

Importance de l'ouverture numérique. — En calculant, comme on vient de le faire, la plus petite distance résoluble au microscope, on a supposé implicitement que l'espace compris entre l'objet et l'objectif est rempli tout entier par une matière homogène ayant un indice de réfraction n déterminé, et λ représente la longueur d'onde *dans ce milieu* pour la radiation employée. Si l'on appelle λ_0 la longueur d'onde de la même radiation dans le vide, la plus petite distance résoluble a donc aussi pour valeur $\frac{\lambda_0}{2n \sin \alpha}$. Il y a donc deux façons de combattre les effets de la diffraction dans le microscope : 1° diminuer le numérateur de cette expression, c'est-à-dire employer de la lumière de courte longueur d'onde ; nous verrons dans le chapitre II dans quelle mesure, pratiquement assez restreinte, on peut le faire ; 2° augmenter le dénominateur $2n \sin \alpha$, c'est-à-dire prendre un objectif à grande *ouverture numérique.* On appelle, en effet, comme on sait, ouverture numérique d'un objectif le produit $n \sin \alpha$.

L'indice n étant supposé donné, on augmentera $\sin \alpha$ en augmentant l'angle α lui-même, c'est-à-dire l'angle sous lequel on voit du point de l'objet placé sur l'axe optique

tif, 2 R le diamètre de celui-ci ; on a sensiblement $\sin \alpha = \frac{R}{D}$; par conséquent l'angle sous lequel on voit l'ensemble des deux points, qui est $\frac{\varepsilon}{D}$, a comme valeur limite $\frac{\lambda}{2R}$, ce qui est une formule connue, valable en toute rigueur pour un objectif convenablement diaphragmé, et suffisamment approchée pour un objectif circulaire. Pour résoudre une étoile double dont les composantes ont une faible distance angulaire, il faudra donc un objectif de grand diamètre, tandis que pour séparer au microscope deux points dont la distance linéaire est très petite, il faudra un objectif pour lequel l'angle α est très grand.

le demi-diamètre de l'objectif (en pratique de la lentille frontale). C'est ce qui explique la forme particulière de la lentille frontale des objectifs et pourquoi on lui donne une monture peu saillante : on cherche en effet à recueillir des rayons qui atteignent l'objectif en rasant presque la surface plane de la lentille par où les rayons pénètrent. Dans les meilleurs objectifs à sec, où n est l'indice de l'air, α atteint par exemple 73° et l'ouverture numérique qui se réduit ici à sin α atteint alors la valeur 0,95. La valeur maxima de sin α étant l'unité se trouve donc presque atteinte, et l'on doit bien remarquer d'ailleurs qu'on doit réserver une petite distance entre l'objet et la face antérieure de la lentille frontale.

On est donc conduit à augmenter l'indice, c'est-à-dire à employer des objectifs à immersion. Si le point observé se trouve par exemple dans l'eau et que l'on mette de l'eau dans tout l'espace compris entre ce point et l'objectif, on peut donner à l'ouverture numérique $n \sin \alpha$ des valeurs supérieures à l'unité, 1,25 par exemple ($\alpha = 71°$). Si l'on emploie de l'huile de cèdre (huile à immersion homogène) (1) dont l'indice est 1,515, on peut faire des objectifs dont l'ouverture numérique égale 1,3 ($\alpha = 60°$) ou 1,4 ($\alpha = 68°$). La valeur théorique qu'on obtiendrait en recueillant des rayons tout à fait rasants se trouve presque atteinte.

Il existe des liquides d'indice plus élevé que les précédents; par exemple la monobromonaphtaline, d'indice 1,66, est quelquefois employée, surtout par les minéralogistes. Mais pour qu'on puisse atteindre l'ouverture numérique 1,66, il faut modifier la construction de l'objectif : la lentille fron-

(1) Il n'est pas inutile de faire remarquer que l'avantage de l'immersion homogène ne provient pas seulement des raisons d'optique physique invoquées ici, mais qu'on peut aussi obtenir des images qui sont meilleures au point de vue de l'optique géométrique seule.

tale est ordinairement formée d'une substance d'indice plus faible, ce qui amènerait des rayons trop obliques à se réfléchir totalement au lieu de pénétrer dans l'objectif. Si par exemple la lentille frontale était en crown, l'angle α ne pourrait pas dépasser l'angle limite 67° (dont le sinus est égal à $\frac{1,53}{1,66} = 0,92$) et l'ouverture numérique ne dépasserait pas 1,53. Aussi les objectifs que construit la maison Zeiss pour l'emploi de la monobromonaphtaline ont-ils une lentille frontale en flint d'indice élevé (1,72).

Il faut ajouter que nous avons supposé que l'objet à étudier était lui-même plongé dans le liquide à immersion. Or, on n'est souvent pas maître de l'indice du milieu où se trouve l'objet : dans beaucoup de cas par exemple ce milieu est nécessairement l'eau. Par suite des réfractions qui se produisent, l'ouverture numérique maxima est, comme on le trouve facilement, égale à n, indice de l'*eau*, et il s'agit là d'une valeur limite qui ne peut être atteinte puisque sin α est toujours plus petit que l'unité. Supposons qu'on regarde une préparation dans l'eau, munie d'un couvre-objet; plaçons par-dessus une goutte d'huile et regardons avec un objectif à immersion homogène d'ouverture indiquée 1,4, cette ouverture n'est pas tout entière utilisée.

En résumé, avec les meilleurs instruments existants, on voit que deux points lumineux ne peuvent être considérés comme séparés que si leur distance est supérieure à $\frac{\lambda_0}{2,5}$ si les points se trouvent dans l'eau et à $\frac{\lambda_0}{2,8}$ si ces objets sont dans l'huile ou dans un milieu d'indice analogue, et on voit aussi qu'on ne peut guère espérer aller plus loin.

Influence de la phase vibratoire. Rôle du condenseur. — Dans la théorie précédente on a raisonné comme si les points que l'on considère étaient lumineux par eux-mêmes. En réalité, ce ne sont pas des points lumineux, mais des points éclairés. Au point de vue de l'optique géométrique les deux choses sont équivalentes. Il n'en est pas de même dans la théorie des ondes. Deux points lumineux par eux-mêmes constituent deux sources indépendantes n'ayant entre elles aucune relation de phase. Au contraire, deux points éclairés par une même source lumineuse envoient des mouvements vibratoires entre les phases desquelles existent certaines relations. C'est Lord Rayleigh qui a attiré l'attention sur cette distinction très importante et qui a montré que l'un des avantages du condenseur de Abbe tient précisément à cette cause.

S'il existe une différence de phase définie entre les mouvements vibratoires envoyés par les deux points, la répartition de la lumière dans le plan de l'image ne sera pas du tout la même que celle qu'on obtiendrait en considérant isolément chacun des deux points, parce qu'il faut tenir compte de l'interférence qui se produit entre les deux mouvements vibratoires. Lord Rayleigh a étudié cette répartition en se plaçant dans des cas particuliers. Il suppose successivement que la différence de phase entre les deux mouvements vibratoires est nulle, qu'elle est égale à π (discordance complète), enfin qu'elle est égale à $\frac{\pi}{2}$, ce qui équivaut au cas où les deux sources sont indépendantes. En considérant deux points qui sont à une distance telle qu'on séparerait juste leurs images (comme il a été dit plus haut), si ces deux points étaient lumineux par eux-mêmes, il trouve qu'on ne peut plus les séparer du tout si ces deux points sont en concordance de

phase : il y a alors un maximum de lumière précisément au milieu de la distance qui sépare les deux images géométriques. On les séparerait au contraire plus facilement que dans le cas de deux sources indépendantes si les deux points étaient en discordance, l'intensité lumineuse s'annulant au point qui est au milieu de la distance des deux images. Lord Rayleigh a pu vérifier expérimentalement le rôle important joué par ces phases vibratoires (1).

Il résulte de là que la façon dont on éclaire peut avoir de l'importance pour le pouvoir séparateur. C'est ce qu'ont bien reconnu les micrographes qui ont eu spécialement à étudier de très fins détails comme les cils des bactéries ou la structure de la valve des diatomées : ils ont reconnu qu'il y a alors avantage à observer « dans l'image de la flamme » (2), c'est-à-dire à mettre au point sur le plan de l'objet l'image de la source donnée par le condenseur. Lord Rayleigh explique en effet que les différents points de l'objet sont alors éclairés par différents points de la source, et que si l'image de la source était parfaite, tout se passerait comme si l'objet était lumineux par lui-même. En réalité, l'image donnée par le condenseur n'est pas parfaite, même si on le remplace, comme on le fait parfois, par un objectif de construction soignée, et

(1) L'expérience a été faite pour la lunette astronomique à laquelle s'applique la même théorie. Lord Rayleigh visait à travers une lunette deux fentes très rapprochées qu'on pouvait juste séparer lorsqu'elles étaient éclairées par une flamme placée derrière. En les éclairant ensuite par de la lumière solaire qui avait traversé une fente, il a constaté que les deux images se confondent tout à fait lorsque l'appareil est disposé de façon que les fentes envoient des mouvements vibratoires concordants. Un léger déplacement de la lunette suffit pour que les deux images se distinguent à nouveau.

(2) Van Heurck, *Le microscope et la technique microscopique*, p. 84. Anvers, 1891.

même si l'on suppose la source sans profondeur et la mise au point rigoureuse ; car la diffraction vient troubler l'image de la source aussi bien que celle de l'objet. Néanmoins, l'un des avantages du condenseur est que les phases vibratoires des points voisins sont plus indépendantes que si l'on ne s'en servait pas. Il est facile de comprendre d'ailleurs que même avec l'emploi du condenseur, on ne saurait dépasser la limite de visibilité obtenue dans le cas des objets lumineux par eux-mêmes.

Il faut ajouter que le condenseur procure encore d'autres avantages en dehors de celui qui vient d'être signalé : d'une part, en effet, il augmente la quantité de lumière reçue ; d'autre part, il fournit ces rayons très obliques qu'un objectif à grande ouverture numérique doit recueillir. A ce point de vue, une précaution que recommandent les constructeurs (et qui est souvent négligée) consiste à interposer une goutte d'huile à immersion entre le condenseur et la préparation lorsqu'on emploie un condenseur de grande ouverture numérique (1,4 par exemple). Sans cette précaution, une partie des rayons que le condenseur devait fournir se trouve réfléchie totalement dans le condenseur lui-même (1).

Il y a pourtant, comme on sait, des cas où le condenseur doit être supprimé, ou bien où on le fait précéder d'un diaphragme, réduisant l'ouverture angulaire du faisceau éclairant. C'est ainsi qu'il y a avantage à employer un très petit

(1) Quand on emploie ainsi un condenseur à sec et un objectif à immersion de grande ouverture numérique, il est vrai que l'objectif reçoit des rayons trés obliques qui ne proviennent pas du condenseur, mais qui ont été diffractés par l'objet lui-même. Il est certain que le rôle de ces rayons diffractés n'est pas négligeable non plus dans les cas où l'on est conduit à diaphragmer le faisceau éclairant ou à éclairer obliquement. Les conditions d'éclairement dans ces cas se rapprochent, dans une certaine mesure, de celles qui sont réalisées dans les ultramicroscopes.

diaphragme central lorsque l'objet diffère surtout par sa *réfringence* du milieu qui l'entoure. L'objet alors modifie la marche des rayons utilisés : il n'a pas en effet la structure simple que nous avons supposée dans les raisonnements qui précèdent.

Limite de visibilité dans le cas d'objets non réduits à deux points. — Nous avons supposé jusqu'ici l'objet examiné formé de deux points, ou d'une façon plus générale de points indépendants les uns des autres disséminés dans une préparation. Ce cas n'a pas seulement l'avantage d'être théoriquement plus simple ; c'est celui que l'on rencontre dans les études sur les objets ultramicroscopiques.

En réalité, les objets que l'on a dans le plus grand nombre de cas, à examiner au microscope sont souvent tout autres. Leur structure est très variée. Les objets ont généralement un volume, des contours plus ou moins compliqués, des ornements disposés en ligne, par exemple, formant des structures irrégulières ou régulières. D'autre part, ils se distinguent du milieu même dans lequel ils sont plongés et deviennent visibles, soit parce que la matière qui les forme réfracte la lumière autrement que ce milieu, soit parce qu'elle absorbe d'une manière différente telle ou telle couleur. Par exemple, la plupart des petits organismes vivants, infusoires ou bactéries, sont parfaitement transparents et apparaissent quand on les examine dans l'eau grâce à la différence de leur indice et de celui du milieu ; les mêmes organismes colorés et montés dans le baume de Canada suivant les techniqnes ordinaires, se trouvent dans un milieu où les indices ont été systématiquement rendus aussi uniformes que possible et laissent apparaître leur forme générale ou tel détail de leur structure uniquement grâce à la manière dont leurs diverses

parties absorbent les rayons de certaines couleurs (1).

Peut-on, dans ces différents cas, définir une limite de visibilité ? Il est bien évident qu'on ne peut donner à cette question une réponse générale, pas plus qu'on ne peut, d'une façon précise, dire quelle est la dimension des objets qui sont trop petits pour qu'on les voie à l'œil nu. L'expérience a montré que lorsqu'un objet est un peu plus petit dans toutes ses dimensions que la longueur d'onde, lorsqu'il a par exemple 0,4 μ, on ne reconnaît plus sa forme et l'on n'a aucun renseignement sur sa grandeur. Si les dimensions de l'objet diminuent encore un peu, il devient difficile ou même tout à fait impossible de le voir avec les meilleurs microscopes usuels. Comme on a trouvé précédemment que deux points ne pouvaient être séparés que si leur distance était supérieure à une longueur égale à environ $\frac{\lambda}{3}$, soit à peu près 0,2 μ, on voit que les instruments actuels ont à peu près atteint la limite que leur impose la constitution même de la lumière.

La limite que nous venons d'indiquer est valable pour un objet petit à la fois dans toutes ses dimensions. Une longue ligne isolée, même si elle est sombre sur un fond clair, peut être aperçue (2), quand même sa largeur serait notablement inférieure à la limite indiquée. Mais si cette même ligne

(1) On sait le rôle important que les procédés de coloration élective et d'inclusion jouent dans les progrès des sciences biologiques. Il n'est pas inutile d'indiquer ici que l'avantage principal de ces méthodes tient à ce qu'elles font des détails de la préparation une sélection, en montrant, mais avec beaucoup plus de netteté, sensiblement moins de détails que n'en montre la préparation non traitée, ni imprégnée, ni colorée, où l'œil ne perçoit souvent qu'un amas confus de détails superposés.

(2) Si la ligne est claire sur un fond sombre, elle est aperçue plus facilement encore, et l'on sait, par exemple, qu'on peut manier, en les plaçant sur un fond noir, des fils très fins (cocon, quartz) dont le diamètre est de l'ordre du micron.

(droite) n'est pas isolée, si elle est associée à d'autres lignes parallèles équidistantes, si en un mot cette ligne fait partie d'un réseau, elle ne pourra plus être vue, parce que la tache à bords confus qui lui correspondait se noie dans l'ensemble des taches pareilles données par les autres (1).

C'est précisément ce cas particulier où l'objet est un réseau que Abbe a examiné dans la théorie classique qu'il a publiée de la diffraction dans le microscope (2). Il est arrivé à indiquer comme limite de l'intervalle fondamental du réseau, c'est-à-dire de la distance qui sépare les points correspondants de deux traits voisins, précisément la valeur qu'Helmholtz et Lord Rayleigh ont trouvée par le procédé qui a été indiqué plus haut.

Sans entrer dans le détail de cette théorie, nous en indiquerons simplement le principe très ingénieux. Abbe imagine le réseau éclairé par un faisceau de lumière parallèle, en supposant d'abord que ce faisceau arrive sous l'incidence normale. Dans le plan focal supérieur de l'objectif, il se forme alors une image centrale non colorée, et de part et d'autre, dans le plan principal de diffraction normal aux traits du réseau, des spectres de différents ordres. Leur nombre est plus ou moins élevé, suivant que l'objectif peut recueillir des rayons plus ou moins obliques. Abbe remarque que l'on peut envisager cette tache centrale et ces spectres

(1) Ici encore, le fait peut être mis en évidence par des expériences faites sans microscope : Lord Rayleigh regardait à travers une feuille mince de clinquant percée d'un trou d'aiguille, une gaze ayant environ 18 mailles par centimètre : il cessait de voir les mailles à une distance de l'œil égale à 43 centimètres. Au contraire, un simple fil de 0,87 mm. de diamètre était bien visible à une distance de 6 mètres environ. On voit donc qu'un objet isolé peut être plus facilement aperçu que la maille d'un réseau, alors que son diamètre apparent est environ 9 fois plus petit.

(2) *Gesammelte Abhandlungen*, tome I, 1904.

comme des sources secondaires de lumière qui peuvent interférer. Ce qu'on appelle l'image n'est autre chose que le résultat — dans le plan conjugué de l'objet — de cette interférence. Avec un objectif très peu ouvert qui ne reçoit pas les rayons diffractés formant les spectres du premier ordre, le foyer des rayons non déviés existera seul : aucun phénomène d'interférence ne se produira et l'on ne verra pas trace dans l'image de la structure périodique de l'objet. Si au contraire un nombre de plus en plus grand de spectres peuvent se former, on verra cette structure périodique d'autant plus semblable à celle de l'objet que le nombre des spectres utilisés est plus grand. En tenant compte des rayons qui peuvent arriver obliquement, on trouve sans difficulté que la structure périodique commence à apparaître quand l'intervalle est égal à la valeur $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$ trouvée précédemment.

Cette théorie, qu'il est facile d'illustrer par des expériences simples (1), a rendu de très grands services et a bien mis en évidence l'importance de l'ouverture numérique. Mais elle ne

(1) Porter (*Physical Review*, p. 386 ; 1905), puis Winkelmann (*Drude's Ann.*, t. 19, p. 416 ; 1906) font ces expériences sans microscope en projetant par exemple avec un objectif de quelques centimètres de foyer une image agrandie d'un réseau. Une lampe à arc électrique munie d'un condenseur donne un faisceau à peu près parallèle avec lequel on éclaire le réseau qu'il s'agit de projeter. A la suite est placé un bon objectif de projection, et en arrière dans le plan où se forment les spectres, on place une fente. Si l'on dispose la fente de façon qu'elle laisse passer les spectres, on obtient l'image du réseau. Cette image s'efface quand on tourne la fente dans son plan. On peut employer aussi un ensemble de deux réseaux croisés (nous avons trouvé qu'un réseau de photogravure convient très bien). En plaçant la fente parallèlement aux traits de l'un ou de l'autre réseau, on n'observe que l'image du réseau dont les traits sont perpendiculaires à la fente. Comme il se forme aussi dans ce cas d'autres spectres, en particulier dans des directions inclinées à 45° sur les traits des réseaux et dont les distances sont plus grandes, on voit en tournant la fente de façon à les

s'applique en toute rigueur, comme on le voit, qu'à un cas très particulier. Lord Rayleigh a déjà fait remarquer qu'elle ne s'appliquerait pas si le réseau était lumineux par lui-même (elle ne s'appliquerait pas non plus sans modification s'il était éclairé par un condenseur). Le cas du réseau est d'ailleurs un cas qu'on ne rencontre que rarement dans les applications ordinaires du microscope (1). On peut cependant en trouver des exemples même dans les êtres vivants, notamment la striation régulière des carapaces siliceuses de certaines Diatomées. Il n'est pas inutile de rappeler que l'étude de ces préparations qui fournissent les test-objets usuels a rendu de grands services lors des perfectionnements successifs du microscope, bien que les préparations colorées dont l'importance a été beaucoup plus grande dans les sciences biologiques aient une structure toute différente. On sait que l'on a fait artificiellement de semblables test-objets : Nobert faisait des réseaux ayant plus de 4.000 traits au millimètre.

admettre, que l'image est alors formée de lignes parallèles comme celles des réseaux, mais inclinées à 45° sur les images des deux réseaux et plus serrées.

(1) Les objets que l'on regarde ont en général une certaine profondeur et il faut tenir compte de la modification qu'ont imprimée au faisceau éclairant les couches inférieures de la préparation. C'est ce que Porter (*loc. cit.*) montre simplement en regardant au microscope un réseau et en plaçant par dessous à quelques millimètres de distance un autre réseau parallèle au premier : pour certaines radiations, la structure périodique disparaît ou bien l'aspect de l'image est tout à fait modifié. Ces faits s'expliquent si l'on tient compte des phénomènes qu'on observe en regardant un peu en arrière d'un réseau et que Lord Rayleigh a étudiés.

CHAPITRE II

EMPLOI DES RADIATIONS A COURTE LONGUEUR D'ONDE

Avantages de la lumière ultra-violette. — Employé avec la lumière blanche ordinaire, le microscope donne, nous l'avons vu, sensiblement tout ce qu'il peut donner. Mais la théorie indique qu'il pourrait rendre des services plus grands si on l'utilisait avec la lumière ultra-violette dont la longueur d'onde est plus courte que celle des rayons visibles. Dans l'expression qui donne la distance de deux points qu'on peut juste séparer $\left(\frac{\lambda_0}{2n \sin \alpha}\right)$, la longueur d'onde figure en effet au numérateur, et comme au dénominateur l'indice n croît dans les milieux transparents au fur et à mesure que la longueur d'onde diminue, il y a avantage à employer des rayons de courte longueur d'onde.

On a déjà reconnu depuis longtemps qu'il y a quelque avantage à remplacer dans certains cas la lumière blanche par des rayons bleus ou violets. Amici l'avait déjà remarqué ; Castracane (1) s'est servi de ces rayons dès 1871 pour étudier les fins détails de la structure des diatomées.

Il est bien évident que les rayons violets eux-mêmes ont une longueur d'onde qui ne s'écarte pas assez de la longueur

(1) *Rendiconti Accad. Lincei*, t. 24 ; 1871.

d'onde moyenne du spectre visible et l'on est conduit tout naturellement à employer les radiations ultra-violettes. L'idée est très simple, mais les difficultés sont très nombreuses quand on cherche à l'appliquer. Elles tiennent d'abord à ce que ces rayons sont invisibles, ce qui oblige à employer la photographie ou dans une certaine mesure les phénomènes de fluorescence, et rend toujours assez longs les tâtonnements qui doivent toujours précéder une expérience ou une observation où l'on utilise cette lumière. En second lieu, tous les appareils optiques usuels sont faits pour les rayons visibles et il faut les disposer spécialement pour l'ultra-violet. Déjà quand on fait des photographies avec la raie du cadmium de longueur d'onde 361 $\mu\mu$, les objectifs ordinaires qui ne sont pas tout à fait opaques sont corrigés d'une façon insuffisante. Il faudra, d'autre part, n'employer que des substances qui laissent passer les radiations ultra-violettes, supprimer complètement des matières comme le flint, le crown lui-même, le baume de Canada et les remplacer par des matériaux nouveaux pour former les lentilles, les lames et lamelles et les liquides d'inclusion ou d'immersion. Ce n'est que tout récemment qu'a été faite dans cette direction une tentative intéressante. Elle est due à A. Köhler (1), collaborateur scientifique de la maison Zeiss. Nous allons indiquer rapidement en quoi consiste son dispositif et voir quels services il peut rendre.

Production des radiations utilisées. — Une source de lumière quelconque, riche en rayons ultra-violets ne peut pas être utilisée commodément. En effet, Köhler a été conduit pour simplifier le problème de la construction du microscope

(1) Köhler, *Zeitsch. f. wiss. Mikroskopie*, t. 21, pp. 129 et 273 ; 1904. Résumé avec figures dans la *Rev. gén. des Sciences*, t. 16, p. 147 ; 1905.

à n'employer que de la lumière sensiblement monochromatique. C'est pourquoi, sans doute, il ne s'est pas servi de l'arc et particulièrement de l'arc au mercure à enveloppe de quartz qui envoie un rayonnement ultra-violet assez intense pour ozoniser l'air dans le voisinage et pour colorer assez rapidement le verre ordinaire. Il a employé l'étincelle, naturellement l'étincelle condensée (bouteille de Leyde en dérivation sur l'excitateur), alimentée par une forte bobine munie d'un interrupteur électrolytique. Les électrodes sont, ou bien le magnésium qui fournit dans l'ultra-violet une bande aux environs de 280 $\mu\mu$ qui a une intensité considérable (1), ou bien le cadmium qui donne un peu plus loin vers 275 $\mu\mu$ (n° 17 de la carte de M. Mascart, 1867) une lumière moins intense, mais plus homogène. C'est la première qu'on emploie pour les examens à l'oculaire fluorescent ; l'autre sert pour la photographie.

Une première partie de l'appareil est destinée à isoler des autres radiations qui l'accompagnent celle qui est choisie pour faire les observations. Elle est constituée par un dispositif analogue à celui qu'on emploie quand on veut isoler certaines radiations du spectre visible, mais les milieux transparents traversés sont tous en quartz : On a une première lentille en quartz au foyer de laquelle est l'étincelle et qui donne un faisceau parallèle, puis vient un système de deux prismes également en cristal de roche et à sa suite une lentille de même substance qui donne un spectre réel formé par les images successives de l'étincelle. Grâce à un diaphragme, on s'arrange de manière à ce que les rayons correspondant à celle de ces images qu'on veut utiliser soient seuls renvoyés

(1) Cette intensité est assez grande pour que les radiations de cette raie (et de quelques autres) affectent, comme l'a montré Pflüger, les instruments de mesure thermoélectriques.

verticalement par un prisme à réflexion totale en quartz dans le condenseur du microscope.

Microscope pour l'ultra-violet. — Ce microscope est fait de la façon suivante : il comprend d'abord un condenseur formé de plusieurs lentilles de quartz (taillé suivant l'axe) qui, lorsque toutes les lentilles sont utilisées, a une distance focale de 4 mm. et une ouverture numérique de 1,30. Le foyer est placé sur l'axe optique du microscope à l'aide d'une lame de verre d'urane fluorescent qui le rend visible. On remplace cette lame par la préparation, en mettant par dessous bien entendu le liquide d'immersion qu'on emploiera également par dessus. Ce liquide peut être simplement de l'eau ou de la glycérine, mais celui qui convient le mieux est une solution saturée d'hydrate de chloral dans la glycérine, dont l'indice a à très peu près la valeur voulue.

Dans la construction des objectifs on ne s'est naturellement pas occupé de la dispersion, la lumière employée étant monochromatique. Précisément, le Dr von Rohr était en effet arrivé à trouver un nouveau type d'objectifs dont les avantages ne se manifestent qu'avec l'emploi de la lumière monochromatique. Construits avec un milieu transparent unique, ils sont bien corrigés au point de vue des aberrations de sphéricité pour une radiation donnée et satisfont de plus à la condition des sinus (voir p. 7, *note*). Le milieu choisi a été le quartz fondu dont l'indice pour cette région du spectre est à peu près le même que celui du crown pour la lumière jaune. Le quartz ordinaire qui suffit pour la construction du condenseur ne pourrait être employé dans celle de l'objectif dans lequel sa biréfringence jouerait un rôle gênant. On peut citer comme exemple un objectif à sec de 6 mm. de foyer et d'ouverture 0,35 et deux objectifs à immersion ayant des distan-

ces focales de 2,5 et 1,7 mm. avec des ouvertures numériques respectivement égales à 0,85 et 1,25.

Les oculaires sont formés de deux lentilles minces en cristal de roche : il y en a deux faibles du type d'Huygens et trois plus puissants du type de Ramsden. Ils sont choisis et disposés de façon à jouer le rôle d'oculaires à projection, c'est-à-dire qu'ils donnent une image réelle de l'objet située à 30 cm. environ au-dessus d'eux. Bien que leur construction soit beaucoup plus simple que celle des oculaires à projection ordinaires, ils se sont montrés suffisants dans le cas actuel.

C'est à cette même distance de 30 cm. au-dessus de l'oculaire que se trouve la plaque photographique. Pour pouvoir mettre au point l'image, et aussi pour observer directement celle-ci, un instrument auxiliaire appelé le chercheur se place au-dessus de l'oculaire : c'est un oculaire de Soret modifié, formé d'un couple de lentilles en quartz qui ramènent l'image réelle tout près de l'oculaire sur une plaque de verre d'urane fluorescent que l'on examine avec une forte loupe. Avec un réglage convenable, si l'image est nette sur la plaque fluorescente, elle l'est également sur le verre dépoli de la chambre noire, quand on a enlevé le chercheur. Pour les faibles grossissements, on a assez de lumière pour qu'on puisse observer directement l'image sur le fond de la chambre noire en mettant l'écran fluorescent à la place de la chambre photographique.

Enfin la préparation elle-même est renfermée entre une lame en quartz et un couvre-objet qui doit être en quartz fondu comme l'objectif. On peut remplacer à la rigueur le porte-objet de quartz par une lame très mince (épaisseur d'un couvre-objet ordinaire) de ce verre spécial (marque UV) qu'on fabrique spécialement à Iéna pour l'ultra-violet. Comme

liquides d'inclusion, on emploie l'eau, la solution physiologique d'eau salée, la glycérine et l'huile de vaseline.

Ce qu'on peut attendre de l'emploi de l'ultra-violet. — Si l'on examine le plus puissant des objectifs du microscope de Köhler, on trouve que pour cet objectif et pour la longueur d'onde 275 $\mu\mu$, l'ouverture numérique $n \sin \alpha$ est égale à 1,25. La longueur d'onde employée est à peu près moitié de celle du milieu du spectre visible. Il en résulte que le rapport des expressions $\frac{\lambda}{n \sin \alpha}$ pour l'objectif sec idéal (d'ouverture numérique = 1) et pour l'objectif de Köhler est égal à 2,5. En d'autres termes, la théorie indique qu'on peut voir des objets 2,5 fois plus petits avec la lumière ultra-violette qu'avec un objectif à sec parfait, tandis qu'avec un objectif à immersion employé avec la lumière visible, les objets sont seulement 1,4 ou 1,6 fois plus petits. Comme l'objectif d'ouverture 1,6 (objectif à monobromonaphtaline) peut être rarement employé dans les applications, faute surtout d'un liquide d'inclusion convenable, on peut dire que les objets qu'on peut voir avec la lumière ultra-violette sont plus petits que ceux qu'on peut étudier avec les rayons visibles dans le rapport de 1,4 à 2,5, ou dans le rapport de 56 à 100.

Le bénéfice théorique que procure cet appareil serait donc au moins aussi appréciable que celui qu'on doit aux objectifs à immersion. Dans ces conditions, on pourrait s'étonner qu'il n'ait pas encore rendu de grands services dans les travaux micrographiques bien que son invention soit assez récente. Cela tient sans doute à la nécessité d'employer pour les observations détaillées la photographie au lieu des observations subjectives. Peut-être le procédé serait-il plus utilisé si

l'écran fluorescent était autre chose qu'un chercheur et si les images étaient avec lui assez nettes et assez intenses pour un examen détaillé. Le micrographe pourrait alors, comme il le fait d'ordinaire, inspecter directement les divers plans de la préparation par un léger déplacement de la vis du mouvement lent du microscope : il reculera souvent devant la difficulté de préparer une série de clichés et de les comparer.

Il faut ajouter aussi que l'observation avec une lumière monochromatique dont la longueur d'onde ne peut — par la construction même de l'appareil — varier beaucoup, obligerait les micrographes à renoncer au bénéfice des colorations différentielles, dont l'emploi dans les techniques biologiques s'est montré si fécond. Il est vrai que cet inconvénient pourra être accidentellement compensé par la propriété que possèdent certains éléments des tissus vivants d'être particulièrement absorbants pour les rayons de courte longueur d'onde. Ce sont, par exemple, comme l'a montré Köhler, les fibres du cristallin, les cellules cornées de l'épiderme, et, ce qui pratiquement est plus intéressant, la chromatine des noyaux des cellules (1). On pourrait espérer suivre ainsi sur le vivant des phénomènes tels que la segmentation et le développement de l'œuf des animaux. Il ne faut pas oublier toutefois que les rayons employés ont une activité physiologique considérable et qu'une exposition de quelques minutes à ces rayons, telle que celle qui peut être nécessaire pour obtenir des photographies, peut entraîner ensuite la mort des éléments vivants soumis à leur action (2).

A propos de l'emploi des rayons ultra-violets, Köhler a encore fait cette remarque que diverses matières se montrent

(1) Cette particularité permet de voir nettement sans coloration les diverses phases de la division karyokinétique des noyaux.

(2) Voir à ce sujet Hertel, *Zeits. f. allg. Physiol.*, t. 4, p. 1 et t. 5. p. 535.

nettement fluorescentes sous leur influence. La lumière émise par fluorescence est quelquefois assez intense (membranes lignifiées, cuticule des organes végétaux), pour gêner les observations avec l'oculaire fluorescent qui a dû être modifié de façon qu'on soit à l'abri de la lumière ainsi émise par l'objet lui-même. Si l'on veut au contraire utiliser cette propriété, on peut employer de l'appareil de Köhler seulement la partie éclairante et le porte-objet transparent, et regarder avec les systèmes optiques ordinaires en verre (1).

En résumé, la lumière ultra-violette présente dans certains cas, jusqu'à présent exceptionnels, des avantages particuliers. Son emploi constitue en outre le seul procédé qui permette d'obtenir la forme d'objets ou de détails d'objets environ deux fois plus petits que ceux qu'on peut étudier avec les rayons visibles. Au contraire, les ultramicroscopes, qui permettent comme on va le voir bientôt d'apercevoir des objets beaucoup plus petits ne renseignent pas directement sur la forme de ces objets. Les études morphologiques pourraient donc tirer des bénéfices appréciables de l'emploi de la lumière ultra-violette si les observations qu'elle permet de faire n'étaient beaucoup plus longues et plus pénibles que celles que l'on fait avec la lumière ordinaire. On ne se laisserait sans doute pas arrêter par ces difficultés pratiques si l'on pouvait utiliser des radiations de longueur d'onde plus courte encore ; malheureusement il ne semble pas possible d'aller notablement plus loin pour le moment que Köhler ne l'a fait. On connaît des rayons dont la longueur d'onde est environ

(1) Il nous semble que si l'on se sert de la lumière ultra-violette pour cette application, on n'est pas astreint à l'emploi de la lumière monochromatique et l'on pourrait chercher à concentrer sur la préparation à l'aide d'un condenseur agissant par réflexion, par exemple, tout le rayonnement ultra-violet d'une source intense.

trois fois plus courte que celle des raies du magnésium ou du cadmium qu'il emploie. Mais on sait aussi que ces rayons, que Schumann a trouvés, sont déjà absorbés par l'air atmosphérique lui-même. On rencontrerait en cherchant à les employer des difficultés bien plus grandes encore. A moins de découvertes imprévues, à moins par exemple que l'on ne sache produire et utiliser des rayons dont la longueur d'onde soit, si l'on veut, 50 fois plus petite que celle des rayons visibles, ou bien qu'on ne sache mettre à profit un jour les rayons dont la diffraction est presque insensible, comme les rayons de Röntgen, on voit que l'emploi des radiations invisibles ne permet pas de reculer beaucoup la limite de visibilité des objets microscopiques.

CHAPITRE III

LES APPAREILS ULTRAMICROSCOPIQUES

Principe des appareils ultramicroscopiques. — Nous avons vu dans les deux premiers chapitres que si des objets sont trop petits, on ne peut plus les *étudier* au microscope, c'est-à-dire voir leur forme et leurs détails, et qu'il n'est pas permis d'espérer y parvenir avec les moyens dont la science dispose actuellement. Nous avons même vu que si un objet tout entier est trop petit, on ne le *voit* plus du tout quand on se sert du microscope employé comme d'habitude, c'est-à-dire en éclairant par transparence. Il y a donc des objets *ultramicroscopiques* (1) qu'on ne peut ni étudier, ni même voir dans ces conditions. Les appareils ultramicroscopiques dont nous allons indiquer le principe permettront de les voir, mais non de les étudier dans le sens que nous avons indiqué.

Si l'on simplifie ainsi le problème, si l'on se propose simplement de constater l'existence de ces petits objets, la question peut être résolue. Supposons qu'un tel objet soit lumineux par lui-même et qu'il soit suffisamment éloigné des objets voisins : il lui correspondra dans le plan de l'image

(1) Siedentopf distingue pour la commodité du langage des objets *submicroscopiques* que les appareils ultramicroscopiques permettent de voir et des objets *amicroscopiques*, plus petits encore.

une petite tache de diffraction éclairée de dimensions sensibles qui se détachera sur un fond sombre. L'œil la verra donc toujours si la lumière qui est répartie sur cette tache a une intensité suffisante. Une comparaison s'impose, elle se poursuit d'ailleurs assez loin, jusque dans les détails qui n'apparaissent qu'à un examen attentif : nous voyons, même à l'œil nu, des étoiles dont le diamètre apparent est inférieur au pouvoir séparateur des plus grands télescopes ; mais nous n'avons aucun renseignement sur leur forme ou sur leurs détails ; seules la coloration et l'intensité des rayons qu'elles nous envoient et qui viennent former sur la rétine une petite tache de diffraction nous permettent de les classer en divers groupes.

Nous ne voyons d'ailleurs les étoiles à l'œil nu que la nuit, parce qu'elles s'effacent pendant le jour sur le fond lumineux provenant de l'atmosphère éclairée. De même, un objet ultramicroscopique suffisamment lumineux par lui-même serait toujours visible à l'œil nu s'il était isolé et s'il se détachait sur un fond bien obscur.

Lorsqu'on regarde des étoiles avec un télescope, on en voit un plus grand nombre qu'à l'œil nu, parce que sur la petite image qui correspond à chacune d'elles l'appareil concentre plus de lumière que ne ferait l'œil seul. De même, le microscope permettra de voir des objets ultramicroscopiques invisibles à l'œil nu en concentrant dans leurs images plus de lumière qu'ils n'en auraient fourni directement (1). Enfin le télescope permet de séparer des étoiles trop rapprochées pour

(1) Ceci indiquerait que les objets à grande ouverture numérique sont très avantageux à ce point de vue ; mais on suppose ici que dans tous les cas le fond reste bien obscur ; c'est ce qui arrive avec la lunette astronomique, dans laquelle même le ciel paraît plus sombre qu'examiné à l'œil nu. Il n'en est pas de même avec tous les objectifs du microscope.

que l'œil seul puisse les distinguer ; de même le microscope aura l'avantage qu'on pourra distinguer côte à côte plusieurs objets ultramicroscopiques voisins. Mais de même encore que le pouvoir séparateur du télescope est limité et qu'il existe des nébuleuses qu'il ne permet pas de résoudre, il y aura, suivant les distances plus ou moins grandes qui sépareront les objets ultramicroscopiques, des assemblages résolubles et d'autres qui ne le seront pas.

On trouverait difficilement des exemples d'objets ultramicroscopiques lumineux par eux-mêmes (1) et les remarques précédentes risqueraient de rester sans application s'il n'était possible, en éclairant de petites particules à l'aide d'un faisceau de lumière intense, de leur faire jouer le rôle d'objets lumineux. On utilise pour cela ce phénomène de diffraction qui précisément apparaissait tellement nuisible dans les deux premiers chapitres.

Un petit objet opaque très vivement éclairé diffracte de la lumière dans tous les sens et se comporte à peu près comme une source : c'est ce qui nous permet de voir les poussières de l'air — et même des poussières très petites — dans un faisceau de lumière solaire pénétrant dans une chambre obscure. En concentrant ce faisceau de manière à les éclairer plus vivement encore, on augmente l'intensité des rayons qui sont émis à leur tour dans les diverses directions. C'est ce qu'avait déjà fait Gouy (2) dans son travail sur la *diffraction éloignée*, où il étudiait précisément comment un objet très petit (ou plutôt le bord extrêmement mince d'un écran) diffracte de la lumière même dans des directions très *éloignées* de la

(1) Dans le *spinthariscope* de Crookes, on voit avec une simple loupe des objets lumineux très petits par eux-mêmes. C'est aussi le cas des objets fluorescents du chapitre II.

(2) Gouy, *Ann. Chim. et Phys.* (6e s.) t. 8, p. 145 ; 1886.

direction moyenne du faisceau éclairant. Une partie des résultats de cette étude est valable aussi pour les objets ultramicroscopiques :

L'intensité de ces rayons diffractés décroît à mesure que l'on s'écarte de plus en plus de la direction des rayons directement transmis. De plus, la lumière diffractée est en général colorée, et varie beaucoup d'intensité et de couleur suivant le corps qui sert d'écran au faisceau éclairant. On peut dire en général qu'une particule opaque diffracte plus de lumière qu'une particule transparente et que la différence d'indice entre la particule et le milieu qui la contient joue aussi un rôle dans la quantité de lumière diffractée : nous verrons l'importance de ces remarques lorsque nous étudierons les propriétés des liquides renfermant de ces petites particules.

Quoi qu'il en soit, la quantité de lumière émise ainsi par diffraction reste toujours assez petite, et le manque de lumière vient à son tour imposer une limite à la petitesse des objets ultramicroscopiques discernables. On choisira donc d'abord une source d'éclat aussi grand que possible ; on s'arrangera de façon à utiliser le mieux possible la lumière qu'elle envoie afin d'éclairer violemment les particules que l'on veut voir ; et l'on prendra une première précaution essentielle, qui consiste à éviter toute lumière parasite, dont l'effet serait de diminuer l'obscurité du fond sur lequel elles doivent se détacher. On placera, bien entendu, l'appareil dans une chambre obscure et on prendra bien garde qu'*aucun des rayons du faisceau éclairant ne pénètre dans l'objectif du microscope qui sert à observer*.

Pour la même raison, on évitera autant que possible, d'éclairer les particules microscopiques qui ne se trouvent pas au point. Enfin, dans la couche elle-même où les particules donnent des images distinctes, il ne faut pas — et c'est là

une deuxième condition qui devra être remplie — que ces images soient trop rapprochées les unes des autres. On peut donc, en résumé, formuler ainsi cette deuxième condition : il est indispensable de *n'éclairer qu'un nombre suffisamment restreint de particules ultramicroscopiques*. Ces conditions ont été énoncées par Siedentopf et Zsigmondy dans le mémoire où ils décrivent le premier appareil ultramicroscopique dont nous allons nous occuper maintenant.

Appareil de Siedentopf et de Zsigmondy (1). — Dans cet appareil, le premier qui ait été construit pour réaliser les conditions précédentes, la matière à examiner, par exemple un verre coloré, se présente sous la forme d'un bloc limité à sa partie supérieure par une face plane bien travaillée. Une autre face plane, perpendiculaire à la précédente, laisse pénétrer dans le milieu à étudier un faisceau intense de lumière dont le rayon moyen est perpendiculaire à l'axe optique du microscope : c'est donc un appareil à éclairage *latéral* ; le

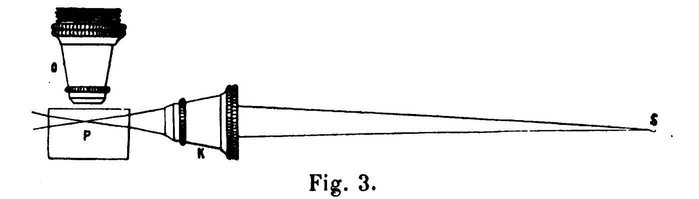


Fig. 3.

faisceau éclairant, comme on le voit sur la fig. 3, va en s'amincissant de plus en plus, de façon que la partie P la plus étroite et aussi la plus intense du faisceau (image de la source S) se

(1) Siedentopf et Zsigmondy, *Drude's Annalen*, t. 10, p. 1 ; 1903. Une description plus complète de l'appareil et de son mode d'emploi se trouve dans une brochure (M 164, 1904) publiée par la maison Zeiss (Iéna) qui construit l'appareil.

trouve au-dessous de l'objectif O du microscope dans la région où la mise au point est faite. Cette figure, bien entendu, n'est qu'un schéma, car un appareil réduit à un simple condenseur de lumière K ne permettrait pas de réduire suffisamment la profondeur et les autres dimensions de la région éclairée. Or, c'est précisément en réduisant ces dimensions que Siedentopf et Zsigmondy réalisent la deuxième condition énoncée plus haut. Le procédé employé pour obtenir l'éclairement d'nne couche aussi mince que possible du corps à observer est fort ingénieux. La fig. 4 qui montre l'ensemble de l'appareil rend compte du dispositif adopté.

Une première lentille (plus exactement un objectif à projection) donne de la source (lampe à arc placé dans la lanterne) une image réelle dans le plan vertical d'une fente étroite. On voit sur la figure, à droite de la lanterne, la monture de cette lentille. Un appareil accessoire (un nicol) est figuré entre la lentille et la fente. Cette fente de construction soignée (par exemple, la fente d'un microspectroscope d'Engelmann) est munie de deux vis micrométriques qui permettent de régler ses deux dimensions. On donnera à la longueur de la fente des valeurs comprises entre 0,1 et 0,4 mm., et à la largeur une valeur qui pourra être réduite jusqu'à 0,05 mm. Pour les observations, la longueur de la fente est placée horizontalement. Les rayons issus de la fente sont recueillis par une lentille convergente donnant une image réduite de la fente. A la suite se trouve un objectif microscopique faible (A A de Zeiss), qu'on peut voir sur la figure juste devant le statif microscopique, et qui donne de la fente l'image définitive placée exactement sur l'axe du microscope observant. Cette image étant réduite au 1/36 environ des dimensions de la fente, le faisceau éclairant a donc au milieu du champ du microscope une largeur minima de 3 μ environ

et une profondeur minima d'environ 1,5 μ. Il s'étale naturellement un peu dans le champ en avant et en arrière de l'image de la fente. Il y a lieu bien entendu d'établir une égalité aussi parfaite que possible entre la profondeur du champ éclairé et la profondeur du champ microscopique qui pour les plus forts grossissements est très faible. L'appareil permet, et c'est un avantage qu'il présente, d'employer des objectifs à immersion.

La source de lumière la plus puissante est la lumière solaire, et certaines particules ultramicroscopiques n'ont pu être vues qu'avec cet éclairage et par de belles journées

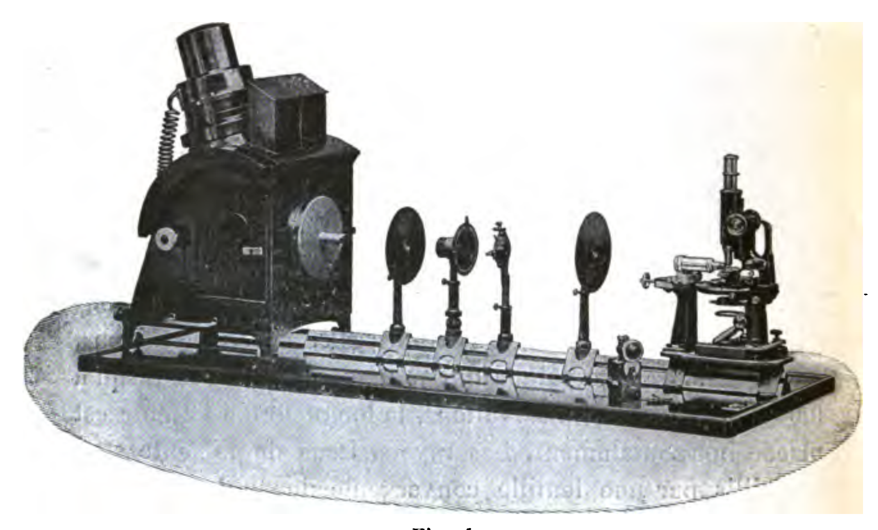


Fig. 4.

d'été. Le faisceau recueilli par un héliostat pénètre horizontalement dans la chambre noire au moyen d'une ouverture garnie d'un diaphragme iris. Le plus souvent on emploie la lumière de l'arc électrique. Siedentopf et Zsigmondy se servent d'une lampe de 30 ampères. L'emploi d'une aussi grande

intensité de courant est sans doute à recommander ici parce que cela facilite le réglage des différentes pièces alignées qui constituent l'appareil. Pour que ce réglage un peu délicat soit permanent, les pièces, y compris le microscope, sont placées sur un banc d'optique horizontal. Si l'on examine des



Fig. 5.

liquides, on emploie une petite cuve munie de deux facettes planes perpendiculaires l'une à l'autre (des lames minces de silice fondue par exemple) à travers lesquelles pénètrent les

rayons éclairants et sortent les rayons diffractés. La cuve est formée par un renflement convenablement rodé porté par un tube de verre à travers lequel on peut facilement faire circuler du liquide servant au nettoyage. La cuve est fixée à l'objectif du microscope par une monture à ressort qui la protège en même temps contre les chocs. Sa position par rapport au tube microscopique est alors invariable et le mouvement de ce tube sert au réglage vertical de la préparation par rapport au faisceau éclairant. L'aspect du microscope porteur de cette cuvette est représenté par la figure 5. On voit sur la droite de la figure l'entonnoir qui sert à l'introduction des liquides ; un petit tube de caoutchouc (à gauche) que l'on peut serrer par une pince sert à leur écoulement.

Appareil de Cotton et Mouton (1). — Nous avons été conduits en répétant les expériences de Siedentopf et Zsigmondy à imaginer un appareil de construction différente, réalisant d'une autre manière les conditions nécessaires pour rendre visibles les particules ultramicroscopiques. Notre dispositif convient surtout pour l'étude des liquides ; il présente l'avantage de permettre l'emploi d'un appareil d'éclairage beaucoup plus simple que celui des savants allemands et surtout de ne pas exiger une technique très différente de celle qu'emploient d'ordinaire les micrographes. En revanche, il ne permet pas l'emploi des objectifs à immersion.

Son principe est le suivant : si l'on éclaire la préparation, contenue comme d'ordinaire entre lame et lamelle, à l'aide d'un faisceau suffisamment oblique arrivant par-dessous, les rayons de ce faisceau subiront la réflexion totale sur la sur-

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 136, p. 1657 ; 22 juin 1903 et *Rev. gén. des Sciences*, t. 14, p. 1184 ; 1903.

face supérieure du couvre-objet en contact avec l'air et seront rejetés vers le bas. Aucun d'eux ne pourra pénétrer directement dans le microscope dont le champ restera obscur. Seules, les petites particules qui rompent l'homogénéité du milieu observé diffracteront la lumière, en enverront de tous côtés, et en particulier dans le microscope. La première condition de Siedentopf et Zsigmondy est ainsi remplie ; quant à la seconde, savoir que les points éclairés ne doivent pas être trop nombreux, on la remplira en choisissant convenablement l'épaisseur de la préparation ou la dilution du liquide.

On peut évidemment réaliser de bien des manières un appareil permettant de produire un tel mode d'éclairement (1). Nous décrirons celui qui nous a le plus souvent servi dans nos recherches. Il offre sur d'autres dispositifs, peut-être théoriquement plus simples, l'avantage de ne pas modifier le montage du microscope et d'obliger seulement à en relever un peu le tube pour l'observation. Il est simplement formé d'un bloc de verre ABCD (fig. 6), taillé en forme de parallélipipède oblique à base rectangle, posé sur la platine du microscope. Son épaisseur est d'environ 1 cm., et ses faces obliques font avec

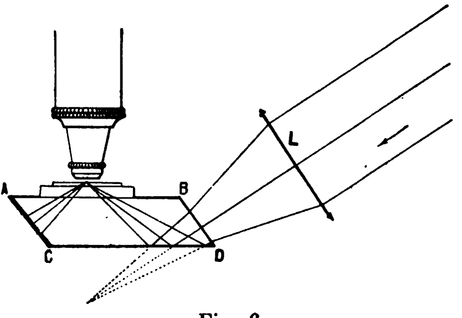


Fig. 6.

(1) Puccianti et Vigezzi d'une part, Scarpa d'autre part (*Arch. di Fisiologia,* t. 2, pp. 318 et 325, 1904) utilisent un prisme rectangle de verre à réflexion totale, sur la face hypoténuse duquel est placée la préparation, et qui est éclairé par un faisceau arrivant obliquement sous la platine.

la base un angle d'environ 51°. Un appareil éclaireur est placé devant le microscope, et envoie sur la face oblique BD du parallélipipède un faisceau convergent dont l'axe est normal à cette face. Ce faisceau subit une première réflexion totale sur la face CD du bloc de verre ; renvoyé vers le haut, il traverse ce bloc dans toute sa masse, traverse également la lame porte-objet qui repose sur le bloc avec interposition d'une goutte de liquide de même indice (huile de cèdre), traverse aussi le liquide en expérience, le couvre-objet, et arrivant à la surface supérieure de celui-ci, subit au contact de l'air une deuxième réflexion totale qui le renvoie vers le bas à travers les mêmes milieux (1). Sa convergence est telle que l'image de la source vient se former dans le liquide à observer, et cela précisément dans le prolongement de l'axe du microscope observant.

On voit que les conditions imposées aux rayons lumineux pour que l'appareil fonctionne bien doivent être, d'une part qu'aucun d'eux ne sorte par la face supérieure du couvre-objet, d'autre part que tous pénètrent dans le liquide à étudier. Ces deux conditions définissent l'inclinaison à donner à la face d'entrée du bloc de verre à employer. Si par exemple le liquide à étudier a un indice qui ne diffère pas beaucoup de celui de l'eau, et si le couvre-objet est en verre, l'angle d'incidence des rayons sur la face supérieure du bloc doit être compris entre l'angle limite de réflexion totale verre-eau et l'angle-limite verre-air. Avec le crown qui nous a servi, les deux limites sont environ 61° et 41° ; la différence est de 20° environ : on pourra donc utiliser un cône de rayons qui dans l'intérieur du bloc aura cet angle, ce

(1) Il est bon de noircir la partie du bloc où il vient émerger, ou d'y coller une bande de verre noir (en AC).

qui correspond dans l'air à un angle de 30° environ. On devra donc employer une lentille condensatrice L très ouverte pour obtenir les rayons utilisables. Pour atténuer l'effet de la réflexion sur la face d'entrée nous avons dit que l'axe du faisceau devait être autant que possible normal à cette face. En donnant à la face d'entrée une inclinaison de 51° environ sur l'horizontale (moyenne des angles limites), cette condition est remplie pour les rayons moyens du faisceau.

Il est évident d'ailleurs qu'on peut avec un appareil donné opérer sous des incidences moyennes différentes, simplement en faisant arriver les rayons plus ou moins obliquement sur la face d'entrée du bloc. On voit comment l'angle de 51° a été choisi (1) ; on voit aussi que cette valeur n'a rien d'absolu, puisqu'elle dépend théoriquement du liquide qu'on doit examiner. Sur un des blocs qui nous ont servi, nous avons fait tailler une facette qui fait avec les faces horizontales un angle d'environ 70°. Nous devons indiquer l'usage particulier qui en a été fait. La valeur de l'angle choisi est telle que les rayons arrivant normalement sur la face oblique sont plus inclinés que précédemment et subissent tous la réflexion totale sur la face inférieure d'une couche liquide aqueuse qui forme la préparation. La préparation n'est donc plus à proprement parler éclairée. Le couvre-objet ne l'est pas non plus et ses défauts qui sont très visibles avec l'inclinaison ordinaire du faisceau ne le sont plus du tout. L'observation d'un liquide contenant de nombreuses particules en suspension (colloïde) présente un intérêt particulier : on y voit de nombreux points lumineux immobiles qui sont à la surface du porte-objet (2) et aussi quelques-uns mobiles qui sont dans le liquide. Ce fait paraîtrait paradoxal, puisque la lumière ne traverse pas la préparation, si l'on ne savait depuis les recherches de Voigt en particulier, que lorsque la réflexion totale a lieu, une couche très mince

(1) Dans la détermination de cet angle, on ne s'est pas préoccupé de la variation d'intensité des rayons diffractés avec leur direction.

(2) Ces points, qu'on voit même sur un porte-objet très propre, correspondent à des particules du liquide fixées en grand nombre sur le verre ; ils mettent en évidence l'attraction des granules par la paroi.

du milieu sur lequel se fait la réflexion se trouve éclairée : c'est là une façon très simple de mettre ce fait en évidence. La même facette de verre à l'aide de laquelle on admet dans l'appareil un faisceau très oblique convient au moins aussi bien que la facette ordinaire quand on veut étudier sans couvre-objet la surface d'un solide.

Construction et réglage de l'appareil précédent. — Comme nous n'avons jusqu'ici publié aucun détail de construction sur l'appareil que nous avons employé, nous croyons devoir donner quelques indications sur la manière de le monter et de l'installer (1). A défaut de lumière solaire, la source de lumière la plus commode est la lampe à arc. Une lampe de Nernst, une lampe à incandescence très poussée (Scarpa), peuvent servir dans quelques observations, mais sont très inférieures à la lampe à arc lorsque les objets à étudier sont très petits. Nous employons simplement une de ces petites lampes de 2 ou 3 ampères que l'on trouve aujourd'hui couramment dans le commerce, qui sont destinées à l'éclairage des magasins, et qui sont peu coûteuses à la fois d'achat et d'entretien. L'intensité totale de cette source est faible,

(1) L'appareil tel que nous le décrivons nous a parfaitement servi dans nos recherches. Nous croyons cependant qu'on pourrait lui apporter quelques perfectionnements si l'on voulait faire la dépense d'un appareil spécial : le bloc de verre produisant la réflexion totale pourrait faire partie intégrante du condenseur, de telle façon qu'il serait possible d'utiliser celui-ci dans des observations par transparence alternant avec des observations sur fond noir. La partie supérieure de la dernière lentille du condensateur de Abbe est en effet un tronc de cône dont le pourtour est dépoli : on pourrait remplacer cette partie par le bloc de verre lui-même choisi d'épaisseur convenable (fig. 7). Le bloc de verre en question pourrait d'ailleurs remplacer la platine.

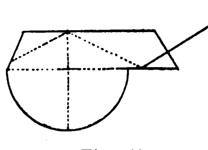


Fig. 7.

Un moyen qu'on pourrait employer pour augmenter beaucoup la quantité de lumière utilisée dans un semblable appareil serait d'employer un bloc de verre à plusieurs facettes et

mais son *éclat* est aussi grand que celui d'une lampe de 20 à 30 ampères ; or, c'est l'éclat de la source qui intervient dans les observations ultramicroscopiques. Il suffit que toute l'étendue du champ du microscope soit éclairée, et cette condition est remplie avec les systèmes optiques employés dans le microscope d'observation, malgré le faible diamètre des charbons. Cette lampe L (fig. 8) (1) se place dans la petite lanterne *l* munie en avant d'une fente verticale qui est portée par le plateau S d'un support à crémaillère. Le pignon de ce plateau S sert à ramener le point lumineux dans la position initiale lorsque les charbons s'usent.

Devant la fente de la lanterne se trouve un écran percé E auquel on ne touche plus une fois l'appareil installé et qui sert à isoler le faisceau lumineux dont le rayon moyen est

d'éclairer de plusieurs côtés à la fois, à chaque facette correspondant un miroir et un condenseur. Comme chacun de ces condenseurs pourrait avoir la même ouverture, on voit qu'on pourrait multiplier ainsi la quantité de lumière utilisée, mais le réglage de l'appareil deviendrait plus difficile.

Dans cet ordre d'idées, on pourrait chercher à faire un appareil éclaireur de révolution, envoyant dans la préparation tous les rayons compris entre deux cônes ayant pour axe l'axe du microscope et pour angles générateurs les angles limites calculés plus haut. On voit aussitôt en tenant compte de ces angles limites que cet appareil donnerait plus de lumière que les autres, en particulier que le second appareil de Siedentopf. C'est ce dont Siedentopf lui-même s'était rendu compte : réalisant une ancienne idée de Abbe, il avait fait construire par la maison Zeiss un condenseur formé d'un paraboloïde de verre tronqué par une facette au voisinage de son foyer et terminé au-dessous par une autre face plane parallèle opaque dans sa partie centrale (*Berlin. klin. Wochenschrift*, 1904, n° 32). De son côté, M. Izarn nous avait proposé cette solution et M. Jobin nous avait construit un semblable appareil. A l'essai, il n'a pas donné de résultats bien satisfaisants. Cela tient surtout à ce qu'un miroir parabolique très ouvert, ne peut, comme on le voit sans difficulté, donner de bonnes images d'un objet qui n'est pas réduit à un point situé sur l'axe.

(1) Cette figure donne une idée de l'appareil tel qu'il est construit par M. Pellin, à Paris.

incliné d'environ 51° sur la verticale (1), c'est-à-dire ayant l'inclinaison voulue. Une lentille C, par exemple une lentille

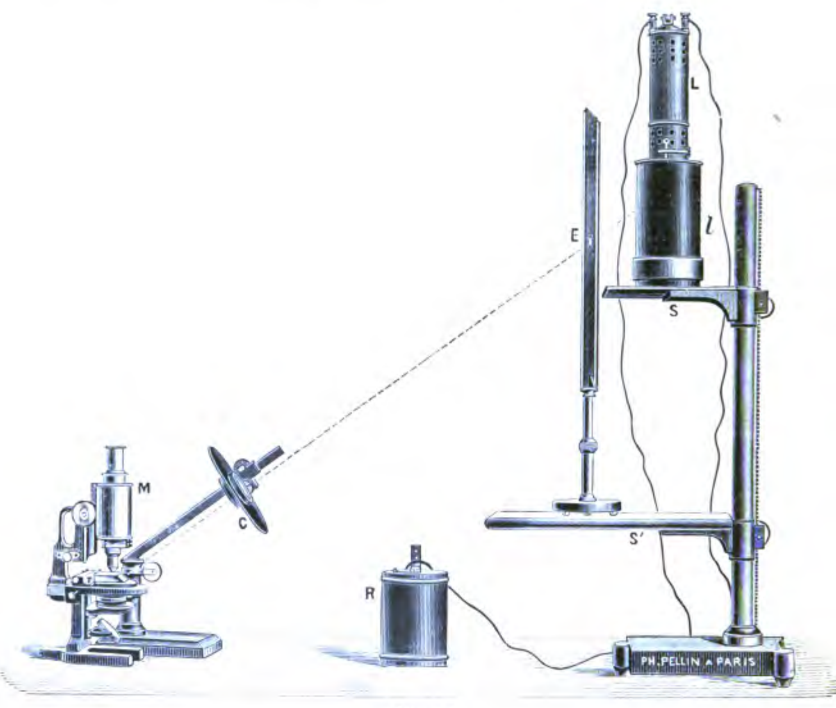


Fig. 8.

ayant 15 cm. de foyer environ et aussi *ouverte* que possible (2), reçoit ce faisceau et le concentre sur la face antérieure inclinée du bloc de verre qui repose sur la platine du microscope. Il est commode de munir cette lentille d'une monture à coulisse et d'un mouvement à crémaillère parallèle à l'axe

(1) C'est précisément, comme on sait, dans une direction voisine de celle-ci qu'une semblable lampe à arc envoie le plus de lumière.

(2) On a vu qu'on pourrait utiliser pour l'éclairage des rayons formant dans l'air un angle de 30 degrés environ.

optique, permettant de déplacer la lentille dans le faisceau sans qu'on ait à toucher au support placé latéralement.

La mise en place de l'appareil se fait très facilement. Il est installé dans une pièce où l'on peut faire l'obscurité : le support à crémaillère est placé sur la table portant le microscope à une distance d'environ un mètre par exemple. Il n'y a en effet que des avantages à mettre la source loin de la lentille collectrice, car l'image d'une source donnée par une telle lentille reçoit le plus de lumière par unité de surface lorsque l'image est au foyer. La lentille collectrice C étant d'abord enlevée de sa monture et l'écran E étant enlevé, on met à presque la lampe à la hauteur voulue, puis on modifie cette hauteur de façon que la surface d'entrée du bloc reçoive presque normalement le faisceau incident : on se sert pour cela du faisceau réfléchi sur la face d'entrée. On place à cet effet un morceau de carton blanc en avant de cette face de manière à ne masquer qu'une partie du faisceau qu'elle reçoit de la lampe et l'on y aperçoit une partie éclairée indiquant la trace des rayons réfléchis. On écarte progressivement le carton du microscope en suivant cette trace, jusqu'à ce qu'on se trouve au voisinage de la lampe ; on déplace alors le plateau portant celle-ci jusqu'à ce que le faisceau réfléchi vienne rencontrer la lanterne à la hauteur du point lumineux. On s'assure que le faisceau réfléchi ne passe pas d'un seul côté de la lanterne, ce qui indiquerait que le bloc est mal orienté sur la platine.

Il suffit alors de placer la lentille C dans sa monture et de déplacer son support de façon que les rayons concentrés par C viennent former un cercle éclairé sur la face d'entrée du bloc de verre. On fait mouvoir la lentille le long de la crémaillère qui la porte et qui est parallèle aux rayons qui arrivaient sur B de façon qu'elle donne une image sur la face

supérieure du bloc. On met alors l'écran percé E sur la plate-forme inférieure S' et on déplace celle-ci de façon que les rayons limités par le diaphragme forment une tache lumineuse entourant exactement la lentille. C'est cette tache qui renseignera ensuite sur le déplacement du point lumineux résultant de l'usure des charbons. Il suffira de toucher de temps en temps le bouton qui fait mouvoir le plateau supérieur S jusqu'à ramener le faisceau à couvrir de nouveau la lentille. On n'a plus enfin qu'à mettre la préparation sur le bloc de verre et à déplacer légèrement le microscope tout entier, jusqu'à ce que la partie éclairée de la face supérieure de la lame, qui est une petite tache très brillante lorsque la lentille collectrice C est bien au point, se trouve en dessous de l'objectif sur l'axe optique du microscope (1). L'appareil est maintenant mis en place et il n'y aura plus à toucher à l'installation lorsqu'on changera de préparation si l'épaisseur du porte-objet varie peu.

Les lames porte-objet servant à faire les préparations doivent être en verre épais (des lames de glace de 3 mm. d'épaisseur par exemple), faute de quoi l'huile interposée entre elles et le bloc, et qui renferme toujours des poussières diffuserait de la lumière gênante. On verra plus loin (p. 73) comment il faut les choisir et les nettoyer ainsi que les couvre-objets (2).

Second appareil de Siedentopf. — De son côté, Siedentopf (3) a réalisé en même temps un dispositif qui per-

(1) Il est commode pour cela de baisser l'objectif près de la lame, et de regarder au travers après avoir enlevé l'oculaire.

(2) La surface supérieure du bloc n'a pas besoin d'être nettoyée avec soin. Il suffit de la frotter de temps en temps avec un peu de benzine.

(3) *Journ. of the Roy. Micr. Soc.*, n° d'oct. 1903 (séance du 17 juin), p. 573. Voir une brochure de Zeiss, Iéna (M. 164), 1904.

met, lui aussi, d'observer des particules ultramicroscopiques dans des préparations faites à la façon ordinaire. Ce procédé n'est qu'une modification des procédés d'éclairage sur fond noir. Les appareils disposés de façon que les rayons éclairants ne traversent pas l'objectif sont connus depuis longtemps. Ils ont même été très employés autrefois et l'on avait fait la remarque (Carpenter, *Traité du microscope*), qu'on voyait ainsi de petits objets qui échappaient à l'observation avec l'éclairage par transparence. On employait soit des diaphragmes appropriés, soit des condenseurs formés de verres taillés en forme de double cône présentant une partie centrale dépolie et noircie (Nachet). L'inconvénient de ces appareils, quand on s'en servait avec une lumière intense, est que, par suite des réflexions multiples sur les faces des lentilles, il était difficile d'obtenir un fond bien noir. Réalisant une idée suggérée par Abbe, Siedentopf diaphragme centralement l'objectif d'observation en dépolissant et noircissant la partie centrale de la face convexe de la lentille frontale. D'autre part, il emploie un condenseur spécial, qui est une sorte d'objectif spécialement corrigé et disposé de façon à ne fournir que des rayons peu inclinés sur l'axe optique. Siedentopf indique, sans donner d'autres détails, que l'objectif d'observation a une ouverture numérique égale à 1,30 et qu'il est diaphragmé de façon à arrêter les rayons qui correspondent à l'ouverture 0,3. Quant à l'objectif spécial servant de condenseur, son ouverture utile n'est que de 0,2. Le centrage de l'appareil doit être fait avec grand soin, mais il se maintient beaucoup mieux que dans les autres appareils à éclairage sur fond noir où l'objectif renferme des diaphragmes mobiles. L'appareil tel qu'il est construit par la maison Zeiss est représenté par la figure 9. Devant une lampe électrique puissante (ou un héliostat), on place le microscope dans la position

horizontale, l'éclaireur d'Abbe étant remplacé par l'objectif condenseur de faible ouverture. La position horizontale du microscope n'est pas très commode, lorsqu'on emploie des

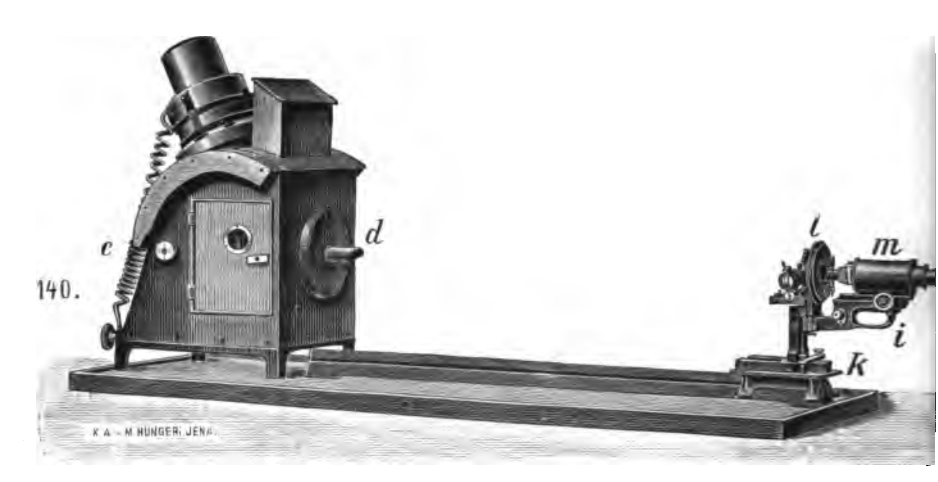


Fig. 9.

préparations ouvertes en milieu liquide. Siedentopf a récemment adapté à son appareil un jeu de miroirs qui permet de tenir le microscope verticalement.

Pour qu'on puisse étudier alternativement un même point d'une préparation avec l'éclairage ordinaire et l'éclairage sur fond noir, l'auteur a adapté au-dessous de la platine du microscope une monture sur laquelle sont montés à charnière l'éclaireur d'Abbe et l'objectif éclaireur qu'on peut ainsi facilement substituer l'un à l'autre. La figure 10 représente le statif microscopique, la face antérieure de la platine (inférieure dans la position verticale) étant vue de face : l'éclaireur d'Abbe *l* est en place pour l'observation avec le diaphragme-iris, et l'objectif éclaireur *r* est placé de côté. Les

goupilles *h* et *g* servent respectivement à fixer les deux appareils éclaireurs pour l'observation.

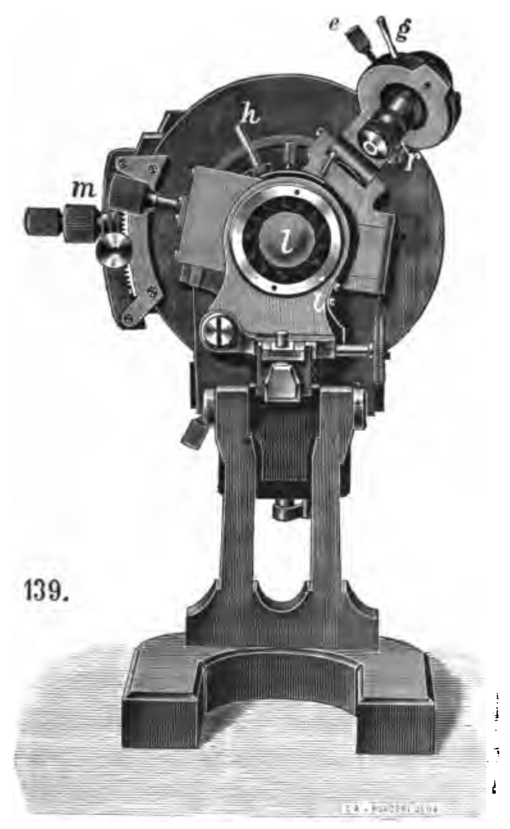


Fig. 10.

Comparaison des divers appareils. — Nous venons d'examiner trois dispositifs différents pouvant servir à l'observation des objets ultramicroscopiques. Il est difficile de les comparer sans les avoir utilisés successivement sur les mêmes test objets et nous ne voyons aucune raison théorique pour

que l'un d'eux soit nettement supérieur aux deux autres.

En premier lieu, on trouve qu'ils se valent à peu près, si l'on examine la façon dont les objets ultramicroscopiques sont éclairés. Pour simplifier la comparaison des appareils à ce point de vue, nous considérerons seulement ceux de ces objets qui se trouvent sur l'image même qui vient se former dans le milieu à étudier ; en laissant de côté ceux qui sont en deçà ou au delà sur le trajet du faisceau et qui peuvent être aussi visibles dans le champ. Or, la quantité de lumière qui sert à éclairer l'unité de surface de l'image de la source formée dans les milieux à étudier, ne diffère pas beaucoup d'un appareil à l'autre. Cette quantité ne dépend en effet que de l'éclat de la source et de l'ouverture angulaire des faisceaux qui concourent à la formation d'un point de l'image ; et elle varie peu d'un appareil à l'autre (1).

(1) Le problème qui se pose pour l'éclairage d'un milieu renfermant des particules ultramicroscopiques (problème qui se pose aussi quand il s'agit d'obtenir un objectif photographique rapide) est le suivant : on a une surface lumineuse que nous assimilerons à un disque circulaire de rayon y et dont l'unité de surface envoie sur l'unité de surface placée à l'unité de distance une quantité de lumière e_0. Cette source est placée devant une lentille dont nous supposerons l'axe optique passant normalement par le milieu de la source et qui reçoit une quantité de lumière égale à $\pi y^2 e_0 \frac{\sin^2\alpha}{4}$, α étant l'angle que forment avec l'axe optique les rayons utilisés qui, partant du centre de l'objet, sont le plus inclinés sur l'axe. Cette quantité de lumière se répartit sur la surface de l'image de rayon y, de sorte que la lumière qui éclaire l'unité de surface de l'image est $\frac{y^2}{y'^2} e_0 \frac{\sin^2\alpha}{4}$, ou, appliquant le théorème de Lagrange (l'instrument étant supposé aplanétique), $e_0 \frac{\sin^2\alpha'}{4}$, α' étant l'angle que forment avec l'axe les rayons les plus inclinés qui ont traversé la lentille. Il résulte de là que l'image doit être le plus près possible de la lentille (objet éloigné), et la lentille aussi ouverte que possible. Si au lieu d'une lentille unique, on emploie comme dans l'appareil de Siedentopf et Zsigmondy

Si on considère maintenant la quantité de lumière diffractée par une particule et qui est recueillie par l'objectif, il semble d'abord que l'appareil de Siedentopf et Zsigmondy soit nettement supérieur aux deux autres puisqu'on peut — ce qui n'est pas possible avec eux — utiliser l'ouverture entière d'un puissant objectif à immersion homogène. En fait, dans certains cas, l'étude des solides, l'emploi de semblables objectifs a été utile à Siedentopf. Mais dans l'étude des liquides dont l'indice diffère peu de celui de l'eau, en particulier des solutions colloïdales, un objectif à immersion homogène serait tout à fait inutile, comme on l'a vu, et Siedentopf et Zsigmondy emploient effectivement dans ce cas un objectif à immersion à eau, d'ouverture 0,75 (sans doute à cause de la faible distance frontale des objectifs plus puissants). Avec notre appareil qui, bien entendu, ne permet pas l'emploi des objectifs à immersion, on peut utiliser des objectifs à sec dont l'ouverture est voisine de 1 ; mais nous avons trouvé nous-mêmes qu'il est préférable d'employer avec un oculaire fort (Oc. comp. Zeiss 18), un objectif moins ouvert (Apochromat de Zeiss, de 8 mm. de foyer et d'ouverture

une série de lentilles et qu'on néglige les pertes par réflexion, etc., la quantité de lumière utilisée pour la formation de l'image définitive est encore $\pi y^2 e_0 \dfrac{\sin^2\alpha}{4}$, α étant encore bien entendu, l'angle avec l'axe des rayons les plus inclinés sur lui, qui partant de la source interviennent effectivement dans la formation de l'image définitive. En appliquant encore le théorème de Lagrange, y'' et α'' étant encore les quantités qui se rapportent à la dernière image, on voit que la quantité de lumière qui intervient dans l'éclairement de l'unité de surface de l'image définitive est encore $e_0 \dfrac{\sin^2\alpha''}{4}$. Nous avons supposé que la source et l'image se trouvent dans un milieu d'indice égal à l'unité. Dans le cas où l'image se forme dans un milieu d'indice n par rapport à l'air, il faudrait multiplier le résultat par n^2.

0,65) qui recueille sans doute moins de lumière, mais qui présente l'avantage de donner un fond bien sombre. De son côté, Siedentopf est arrivé à la même conclusion que nous, et, contrairement à ce que la théorie semble indiquer, renonce le plus souvent à l'emploi des objectifs à immersion ; il utilise alors la même combinaison optique que nous avons précisément trouvée la meilleure.

Ce qui cause sans doute le désaccord qu'on remarque ici entre la théorie et l'observation, c'est que les objectifs ne sont pas construits pour utiliser des faisceaux comme ceux qu'envoie par diffraction une particule ultramicroscopique éclairée latéralement ou obliquement. Une telle particule ne se comporte pas absolument comme une source véritable et n'est pas le centre d'émission d'ondes sphériques où le mouvement vibratoire a partout la même intensité. Dans l'appareil de Siedentopf et Zsigmondy, comme dans le nôtre, l'éclairage dissymétrique entraîne une répartition tout à fait dissymétrique de la lumière diffractée, les rayons les plus intenses étant ceux qui ont des directions voisines des rayons du faisceau éclairant (1).

Même en tenant compte de ces considérations, il ne semble pas que l'un quelconque des trois appareils présente nettement sur les autres un avantage théorique évident. En réalité, chacun d'eux possède des qualités spéciales et sera

(1) Un avantage du second appareil de Siedentopf est précisément que l'éclairage coaxial rend plus uniforme la répartition de la lumière diffractée, et c'est pour cela sans doute que les objets *microscopiques* ayant une forme définie donnent, avec cet appareil, des images ayant une forme moins altérée qu'avec les autres. Dans notre dispositif, la faculté qu'on a d'utiliser à la fois et de substituer l'un à l'autre dans telle mesure qu'on veut l'éclairage ordinaire et l'éclairage spécial, permet de faire des observations sur une préparation renfermant à la fois des objets microscopiques et d'autres objets plus petits.

employé de préférence suivant la nature des observations.

L'appareil de Siedentopf et Zsigmondy est celui qui convient le mieux pour l'étude des particules ultramicroscopiques dans les solides, parce qu'il est souvent difficile de les obtenir en couche à la fois assez mince et présentant une surface assez bien polie, pour que les autres appareils permettent de les étudier commodément. En revanche, ces autres appareils, le nôtre et aussi le second dispositif de Siedentopf sont tout indiqués, lorsqu'il s'agit d'étudier les altérations d'une surface. Pour les liquides, les trois appareils peuvent être employés : le nettoyage des surfaces dans les deux derniers doit être fait avec plus de soin peut-être que dans le premier, mais celui-ci exige qu'on emploie d'assez grandes quantités de liquide. Les deux autres permettent d'observer avec une simple goutte, de faire plus facilement des comparaisons et sont, comme nous le verrons, plus commodes pour certaines études spéciales, telles que celle du transport électrique où une épaisseur relativement faible de la couche liquide est nécessaire.

Si nous avons parlé assez longuement de l'appareil dont nous nous sommes servis, c'est qu'il n'exige aucune modification du microscope et qu'il peut être installé avec les ressources ordinaires d'un laboratoire de physique.

Note sur les anneaux accompagnant les images des grosses particules. Phénomènes d'interférence observés à l'ultramicroscope — Un objet ultramicroscopique, mis parfaitement au point apparaît suivant le grossissement comme un point brillant ou comme un petit disque entouré d'une ou deux franges de diffraction peu intenses. Cette dernière apparence ne se présente que lorsque l'objet est déjà gros et très lumineux. Lorsqu'il envoie ainsi beaucoup de

lumière, un changement de mise au point amène dans l'aspect du phénomène des modifications remarquables signalées par tous ceux qui ont fait des observations ultramicroscopiques(1). La tache élargie qui correspond au point observé précédemment est remplie par un beau système d'anneaux qui sont particulièrement nets quand on observe avec un fort oculaire. Par exemple, on les voit toujours dans notre appareil avec la combinaison optique formée d'un objectif apochromatique de 8 mm. et d'un oculaire compensateur 18 de Zeiss, lorsqu'on examine (sans couvre-objet) de grosses particules presque microscopiques, placées à la surface d'une lame de verre, en enfonçant le tube du microscope au delà de la mise au point. A mesure qu'on fait cette opération, on voit de nouveaux anneaux apparaître au centre, pendant que les anneaux déjà existants s'élargissent progressivement. Ils sont plus serrés dans la partie centrale, où ils paraissent presque achromatiques. On peut enfoncer suffisamment, comme l'ont remarqué Siedentopf et Zsigmondy, pour en voir une vingtaine par exemple. Avec la combinaison employée plus haut, nous avons trouvé que pour faire voir six anneaux brillants, le centre compris, il fallait enfoncer d'environ dix millimètres à partir de la mise au point l'oculaire du microscope, la longueur du tube de celui-ci étant 160 mm.

Nous avons observé les faits suivants qui montrent que les propriétés des anneaux dépendent de la correction de l'objectif : si, sans changer la longueur du tube du microscope, on interpose un couvre-objet, on voit des anneaux, mais cette fois lorsqu'on soulève l'appareil au-dessus de la mise au point. De même, les anneaux apparaissent au-dessus ou au-dessous de la mise au point, lorsqu'on regarde (avec ou

(1) Siedentopf et Zsigmondy, *Drude's Ann.*, t. 10, p. 13 ; 1903.

sans couvre-objet) des particules situées dans des régions plus ou moins profondes d'une préparation épaisse : tandis qu'en regardant les couches supérieures de la préparation, on voit des anneaux qui s'élargissent progressivement à mesure qu'on enfonce le tube comme précédemment, dans les couches profondes, les particules se révèlent d'abord par des franges colorées qui se rapetissent cette fois à mesure que l'on enfonce et qui viennent successivement s'évanouir au centre où se forme l'image définitive.

La façon dont l'objectif est corrigé et utilisé modifie donc, comme on voit, le caractère de ces anneaux ; mais nous pensons qu'on les verrait, en lumière monochromatique au moins, même avec un objectif qui serait parfait. La théorie indique en effet (1) que si une onde sphérique est limitée et qu'on la reçoit sur un écran (ou qu'on l'examine directement avec un oculaire), on doit avoir des franges de ce genre en deçà et au delà de ce point de convergence.

Ces anneaux sont les mêmes que ceux qu'on observe quand on regarde avec un fort oculaire dans une lunette astronomique l'image d'un point lumineux brillant. Déjà en 1861, un opticien de Hambourg, Schröder (2) utilisait ces anneaux pour l'étude des objectifs astronomiques. Cette méthode est effectivement employée encore aujourd'hui. Dans le petit livre (3) où M. T. Cooke décrit ses procédés, on trouvera des photographies et quelques renseignements à ce sujet. Il est permis de penser que l'étude de ces anneaux pourrait aussi rendre des services aux constructeurs de microscopes. Si la théorie précédente renseigne en effet à peu près exactement

(1) Voir par exemple Mascart, *Optique physique*, t. I, p. 254.

(2) Schröder, *Ann. de Wiedemann*, t. 113, p. 502 ; 1861.

(3) Cooke, *Adjustement and testing of telescopic objectives*, York ; 1896.

sur l'origine de ces anneaux et sur la place qu'ils doivent occuper, quelques-uns des caractères qu'ils présentent (le fait qu'ils n'apparaissent généralement que d'un côté de la mise au point et que les anneaux voisins du centre sont sensiblement achromatiques), sont évidemment en relation avec la façon dont l'objectif est corrigé.

Outre les anneaux dont il vient d'être question, les objets ultramicroscopiques donnent lieu souvent à l'observation de phénomènes d'interférence qui méritent d'être signalés. L'un d'eux s'observe sans difficulté quand on regarde avec notre appareil deux particules voisines assez brillantes (distantes de 1 ou 2 μ par exemple) dont la ligne de jonction est perpendiculaire au plan de diffraction et qu'on se place un peu au-dessus de la mise au point exacte. On voit alors l'espace commun aux deux taches de diffraction élargies traversées par des franges curvilignes qui ne sont autres que les franges de Young. Cette expérience suffit pour montrer qu'il peut y avoir, bien qu'on ait dit quelquefois le contraire, interférence entre les rayons diffractés par deux écrans indépendants.

Une autre expérience très instructive elle aussi, puisqu'elle montre combien l'aspect de la tache de diffraction constituant l'image varie avec la forme des ouvertures limitant le faisceau utilisé, consiste à placer au-dessus de l'objectif un écran percé de deux fentes parallèles. Chaque point brillant correspondant à une particule ultramicroscopique s'étale alors sous la forme d'une ligne perpendiculaire à la direction des franges et cette ligne est interrompue par des franges sombres plus ou moins serrées suivant la distance des fentes. L'expérience que l'on fait ici est exactement la même que celle que l'on peut faire avec une lunette astronomique. Or, on sait qu'on a pu déduire de l'observation de ces franges un procédé pour

évaluer le diamètre apparent de certains astres trop petits pour se prêter aux mesures micrométriques (travaux de Michelson et de Hamy sur certaines étoiles et sur des satellites de Jupiter). On observait pour cela la façon dont varie la visibilité des franges observées à mesure qu'on écarte les deux fentes constituant l'appareil d'interférence. Cette visibilité ne changerait pas si la source était réellement ponctuelle ; si elle varie au contraire et qu'on puisse étudier ses variations, on peut se faire une idée du diamètre apparent inconnu. Nous pensons que le même procédé pourrait être théoriquement appliqué à l'évaluation des grandeurs des objets ultramicroscopiques, mais il y aurait probablement d'énormes difficultés expérimentales à surmonter si l'on voulait passer à l'application pratique, surtout parce qu'en diaphragmant l'objectif, on diminue encore la quantité de lumière dont on dispose.

CHAPITRE IV

ÉTUDE ULTRAMICROSCOPIQUE DES SOLIDES

Etude des verres colorés par l'or. — Le premier appareil ultramicroscopique imaginé par Siedentopf et Zsigmondy fut d'abord appliqué à l'étude d'un milieu solide. Zsigmondy, à qui l'on doit toute une série de travaux sur les « solutions » d'or, se proposait de rechercher si les couleurs riches et variées de ces liquides n'étaient pas dues à de petites particules d'or très divisé. Il soumit d'abord à l'examen des verres auxquels on donne précisément les mêmes colorations en leur incorporant de petites quantités de sels d'or. Faraday (1), qui avait déjà étudié ces verres, avait affirmé qu'ils devaient contenir du métal à l'état de particules très petites disséminées dans le verre, car celui-ci, traversé par un faisceau lumineux très intense, diffusait de la lumière comme le ferait un liquide trouble : toutefois, il n'avait pu mettre ces particules en évidence par l'observation microscopique directe, à cause, pensait-il, de leurs trop faibles dimensions. Depuis, Spring (2) était arrivé en 1900 à émettre la même opinion.

Les vues de Faraday et de Spring sur ce sujet reçoivent un

(1) Faraday, *Philos. Trans.*, t. 147, p. 170 ; 1857.
(2) Spring, *Rec. des Tr. chim. des Pays-Bas*, t. 19, p. 339 ; 1900.

appui de la manière même dont sont obtenus les verres colorés. On les prépare en effet en introduisant dans la masse vitreuse en fusion quelques dix-millièmes de chlorure d'or. Après un refroidissement rapide, on obtient un verre incolore et qui ne diffuse pas de lumière : il est, selon l'expression introduite dans le langage par Spring, « optiquement vide ». L'or doit s'y trouver à l'état dissous, comme du sucre dans l'eau (Siedentopf et Zsigmondy). Au contraire, en ne laissant le verre se refroidir que lentement, en le maintenant assez longtemps au voisinage de la température où il est pâteux, on y voit apparaître une coloration qui, d'abord rose, passe peu à peu à la belle couleur rouge du « verre rubis », et en même temps le verre diffuse de plus en plus de lumière. Si l'on maintient encore plus longtemps le verre à l'état fondu, la couleur devient bleue, puis brune, jusqu'à ce qu'enfin l'or se présente sous forme de petits points métalliques et provoque un trouble visible par transparence.

Avec d'autres échantillons, le procédé à employer pour obtenir des verres rubis consiste à réchauffer au voisinage de la température à laquelle il se ramollit, le verre optiquement vide et incolore obtenu par un premier refroidissement rapide.

Zsigmondy explique ce phénomène en admettant qu'il s'agit d'une véritable cristallisation des particules d'or. Il résulte des travaux de Tammann que dans un corps fondu qu'on laisse refroidir, la vitesse de formation des germes cristallins et la vitesse de cristallisation ont chacune un optimum de température différent et que le premier peut être au-dessous du second : si l'on admet qu'il peut en être de même pour la dissolution de l'or dans le verre, on concevra qu'il doit se former pendant le premier refroidissement un grand nombre de germes très petits « amicroscopiques », au

moment où le verre traverse la température à laquelle ils se forment le plus abondamment et que ces germes grossissent ensuite au moment où l'on réchauffe le corps à une température plus élevée. L'optimum de formation des germes serait au contraire à une température plus élevée que l'optimum de croissance pour les verres qui se colorent par simple refroidissement.

Quoi qu'il en soit, au fur et à mesure que le verre se colore, il diffuse une quantité de plus en plus grande de lumière. En même temps, l'observation microscopique y met en évidence les particules qu'on y cherchait, d'autant plus nettement visibles que la coloration devient plus vive.

On peut inversement rendre de nouveau le verre optiquement vide en le fondant complètement : l'or se redissout, indique Zsigmondy dans un ouvrage récent (1). Il est possible en effet que les molécules d'or y soient à nouveau isolées. Mais une observation faite par Siedentopf dans un autre travail dont nous aurons à reparler, montre qu'il suffit d'admettre que l'or reste à l'état extrêmement divisé pour que le verre paraisse optiquement vide, c'est-à-dire pour que non seulement chaque particule soit alors isolément invisible, mais que de plus l'ensemble des particules ne diffuse qu'une quantité insensible de lumière.

Siedentopf fait en effet observer qu'on peut appliquer à ces très petites particules la théorie de Lord Rayleigh en vertu de laquelle l'amplitude des vibrations de la lumière diffractée est proportionnelle au volume des particules (2). L'intensité de la lumière envoyée *par chaque particule* est donc proportionnelle au carré du volume de celle-ci.

(1) Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloïde*, Iena, 1905.

(2) Lord Rayleigh, *Philos. Magaz.*, t. 41, pp. 107, 274, 447 ; 1871 — t. 12, p. 81 ; 1881 — t. 47, p. 375 ; 1899.

S'il y a un grand nombre de ces petites particules, et qu'on cherche l'intensité du faisceau diffracté *par l'ensemble* on voit qu'elle croît, elle aussi, à mesure que les particules grossissent. Soit v le volume de chaque particule et n leur nombre dans un volume donné : la lumière qu'elles émettent est proportionnelle à nv^2, tandis que si elles s'unissent en une seule de volume nv, la quantité de lumière émise devient proportionnelle à n^2v^2.

Ainsi les particules deviennent d'autant plus facilement visibles, prennent un éclat d'autant plus considérable que leurs dimensions augmentent. Siedentopf et Zsigmondy ont cherché de plus à évaluer, au moins grossièrement, les dimensions de ces particules. Nous devons exposer avec quelque détail leur méthode d'évaluation, la seule connue jusqu'ici et qui n'a été guère employée que dans ce cas.

Evaluation de la grosseur des particules. — On sait par une analyse chimique quelle quantité d'or a été introduite dans un volume donné de verre ; on peut, d'autre part, compter les particules distinctes qui se trouvent dans un volume également connu. Le quotient de ces deux quantités rapportées à un même volume donne la masse moyenne des particules. Cela suppose, d'une part, que tout l'or contenu dans le verre est bien à l'état de particules visibles, qu'aucune partie n'est restée à l'état dissous ou trop divisé pour échapper à l'examen (1) ; d'autre part, que les particules ont

(1) Des comparaisons colorimétriques avec des solutions colloïdales d'or de même teinte où le métal tout entier peut être considéré comme agissant sur la coloration conduisent à penser que dans les conditions ordinaires une partie seulement, la moitié par exemple, de l'or prend part à la coloration des verres — ce qui d'ailleurs ne change pas l'ordre de grandeur des résultats obtenus.

été bien comptées et qu'on n'a pas pris pour une seule unité un groupe d'individus trop voisins. Ces deux causes d'erreur conduiraient d'ailleurs à calculer une masse moyenne trop considérable.

Pour déduire de cette masse les dimensions linéaires des particules, on est encore obligé de supposer : 1° que l'or conserve à cet état de division une densité voisine de celle que nous lui connaissons, ce qui paraît assez vraisemblable ; 2° que les particules ont une forme régulière ne s'éloignant pas trop de celle du cube ou de la sphère, par exemple.

En s'appuyant sur cet ensemble de mesures et d'hypothèses, les auteurs ont pu attribuer des dimensions aux particules des verres rubis à l'or. Ils ne pensent pas que dans les cas les plus défavorables les dimensions linéaires qui, par la nature même des erreurs, sont, nous l'avons dit, plutôt mesurées par excès, soient plus petites que deux ou trois fois les estimations qui en sont données.

La manière dont sont comptées les particules dans un volume donné du verre mérite d'être décrite : le faisceau de lumière éclairant (appareil de Siedentopf et Zsigmondy) vient donner une image très petite de la fente qu'il traverse au milieu du champ du microscope ; la profondeur du volume éclairé (qui correspond à la largeur de la fente) et sa largeur (correspondant à la longueur de la fente) peuvent se déduire de considérations géométriques et aussi se mesurer directement (la première en faisant tourner la fente de 90° dans son plan). Le faisceau s'épanouissant très peu en deçà et au delà de l'image, les mêmes dimensions pourront être admises pour la faible longueur du faisceau sur laquelle portera le comptage des particules. On peut aussi se servir avec avantage d'un oculaire muni d'un quadrillage.

Les plus petites dimensions estimées ainsi — dans les conditions les plus favorables, avec la lumière solaire du milieu d'une belle journée d'été — sont de 3 à 6 $\mu\mu$. Il y a des échantillons de verre rubis dans lesquels les particules doivent être encore plus petites, « amicroscopiques », et n'apparaissent pas même dans ces conditions.

Nous avons vu que tous les verres colorés par l'or n'ont pas la teinte rubis dont nous nous sommes surtout occupés jusqu'ici. Il y en a de bleus et de violets dans lesquels les particules sont, semble-t-il, moins nombreuses que dans les verres rouges. La lumière diffractée par les particules varie avec la couleur du verre : dans les verres rouges, les particules vues à l'aide de la lumière diffractée paraissent vertes ; dans les verres bleus et violets, elles varient du jaune au brun. On n'a pu établir aucune relation entre la grosseur des particules et leur teinte ; Siedentopf et Zsigmondy ont été amenés à penser que les différentes teintes observées tiennent plutôt à des différences de forme, les particules des verres rouges pouvant affecter la forme de lamelles par exemple.

Les images par diffraction vues à travers un nicol dont la section principale est parallèle au plan d'incidence de la lumière sont peu modifiées. Elles sont au contraire plus ou moins affaiblies ou éteintes, lorsque la section du nicol est perpendiculaire (c'est là un fait général sur lequel nous reviendrons plus tard). Le plus souvent la rotation de l'analyseur ne produit pas de changement important de coloration. La différence de coloration la plus appréciable paraît se présenter dans les verres troubles à grosses particules.

Colorations des cristaux. — Les minéraux naturels présentent souvent des colorations variables pour une même espèce cristalline et qu'on rapporte ordinairement à des impuretés du cristal dont on ne connaît pas toujours la nature. Nous citerons comme exemples les rubis, les améthystes, certaines fluorines et divers échantillons de sel gemme. Même lorsqu'on connaît le corps colorant (rubis), on ignore généralement sa distribution, et le travail que nous venons d'exposer laisse penser que la coloration n'est pas indépendante de cette distribution, qu'elle peut être liée en particulier à la présence de particules très petites de la matière considérée.

Cette hypothèse se trouve vérifiée dans quelques cas déjà étudiés. Nous avons nous-mêmes observé avec notre appareil une préparation mince de fluorine de couleur violette et nous avons vu que la matière colorante était répartie en strates formées de grains bien visibles. Mais le travail le plus important publié sur ce sujet est celui que Siedentopf vient de consacrer à l'étude du sel gemme (1).

Dans les gisements naturels de ce corps, on trouve parfois des cristaux vivement colorés, ordinairement en bleu ou en violet, plus rarement en diverses autres nuances. On peut, d'autre part, colorer le sel gemme artificiellement par divers procédés : l'un d'eux, connu depuis longtemps, consiste à soumettre le sel à l'action des vapeurs de sodium métallique. Siedentopf fait cette opération en desséchant à chaud et dans le vide des cristaux incolores et en les chauffant ensuite en présence de vapeur de sodium à une température un peu inférieure à la température d'ébullition de ce corps (680°).

(1) Siedentopf, *Physik. Zeitschr.*, t. 6, pp. 855-866 ; 1905.

Les couleurs obtenues ainsi sont ordinairement jaunes, brunes ou vertes. Quand on chauffe ensuite les cristaux dans une flamme, on voit au fur et à mesure que la température s'élève les teintes devenir bleues, violettes, jaunâtres et enfin disparaître.

On peut colorer les cristaux de sel gemme par bien d'autres procédés. En les exposant aux rayons cathodiques, une pellicule superficielle très mince (de l'ordre de 1 μ), se colore en jaune ou en brun quand les rayons ne sont pas trop intenses. En les exposant aux rayons du radium, on a des colorations brunes qui pénètrent en s'affaiblissant jusqu'à plusieurs millimètres de profondeur et que le chauffage fait virer au bleu. Enfin les rayons de Röntgen, quand leur action est suffisamment prolongée, ne produisent qu'une coloration jaunâtre extrêmement faible qui disparaît à la lumière, mais qui cette fois s'observe dans toute l'épaisseur du cristal.

Dans tous les cas (sauf peut-être le dernier), un chauffage modéré à 200° fait apparaître de vives couleurs bleues analogues à celles des cristaux naturels. En chauffant à 550°, le cristal redevient jaune et il diffuse beaucoup de lumière. Un chauffage plus prolongé à 600° fait disparaître le trouble, mais la coloration jaune persiste par refroidissement. Si le cristal dont on part est fortement coloré, ces opérations peuvent être répétées plusieurs fois.

Malgré les légères différences dans les résultats obtenus avec ces divers agents, Siedentopf admet, d'accord avec Goldstein, que la cause des colorations est dans tous les cas la même, il est conduit à généraliser une hypothèse faite par Elster et Geitel et à chercher à démontrer dans tous les cas l'existence de sodium métallique libre dans la masse.

Observations ultramicroscopiques. Nature chimique des particules. — Les échantillons colorés en jaune ne sont pas résolus par l'appareil ultramicroscopique, mais ceux qui sont colorés en bleu après chauffage modéré montrent des particules bien nettes, généralement de couleur brun rouille. Leur distribution dans le cristal est remarquable. Elles ne sont pas toujours disposées uniformément comme les grains des verres d'or. Un grand nombre paraissent disposées sans ordre, mais très serrées les unes contre les autres ; d'autres, au contraire, forment des chapelets ou sont rangées en lignes droites formant parfois plusieurs séries parallèles qui se coupent les unes les autres. Ces dernières jalonnent des fentes de clivage parallèles qui seraient invisibles sans la présence de ces particules. Cette observation présente l'intérêt qu'elle met en évidence dans l'intérieur d'un cristal de sel gemme une quantité innombrable de ces fentes qui en rompent l'homogénéité.

Nous verrons plus loin (chap. VIII) que l'examen plus approfondi de la lumière diffractée par les particules isolées a donné à Siedentopf quelques renseignements indirects sur la forme de ces objets ultramicroscopiques.

Occupons-nous pour le moment de la nature chimique de la substance qui les forme. Remarquons d'abord que les particules colorantes sont les mêmes dans les cristaux naturels et dans ceux qu'on colore artificiellement, car ils donnent tous des apparences analogues et les couleurs peuvent être modifiées, supprimées ou reproduites pour tous par les mêmes procédés.

Il y a tout lieu de penser que ces particules sont formées de sodium métallique : c'est l'hypothèse la plus naturelle pour les cristaux qu'on colore en les chauffant dans la vapeur de sodium. Cette hypothèse peut d'ailleurs s'appuyer dans

tous les cas sur les remarques suivantes : les cristaux perdent leurs couleurs vives à une température voisine du point d'ébullition du sodium ; après refroidissement rapide, le sodium se dépose dans les cristaux à l'état trop divisé pour pouvoir être aperçu par un procédé quelconque ; si l'on élève ensuite la température, on permet aux particules de distiller les unes vers les autres et, par suite, de grossir assez un certain nombre d'entre elles pour qu'elles colorent le cristal et deviennent individuellement visibles avec l'appareil ultramicroscopique. La coloration apparaît donc alors pour des raisons analogues à celles qui la faisaient apparaître dans les verres à l'or étudiés par Siedentopf et Zsigmondy.

Les colorations observées sont d'ailleurs fort analogues à celles qu'on obtient avec des particules d'or ou d'argent et correspondent bien à ce qu'on peut attendre de particules métalliques. Elles sont aussi semblables à celles que Wood a obtenues avec des pellicules minces de sodium formées dans le vide. Des colorations semblables apparaissent également dans les sels de sodium fondus qu'on électrolyse. Enfin on peut colorer les cristaux de sel marin avec du potassium de la même manière qu'avec du sodium.

Tous ces faits réunis seraient assez difficiles à interpréter si l'on admettait, avec divers auteurs, que la coloration est due à la formation de sous-chlorures.

Il peut paraître singulier que du sodium libre demeure inaltéré dans un cristal de sel exposé à l'air humide. Siedentopf suppose que chaque particule s'entoure d'une pellicule protectrice. Nous croyons que cette hypothèse n'est pas nécessaire, que le fait peut s'expliquer par la lenteur avec laquelle se fait la diffusion des gaz dans les fentes ultramicroscopiques du sel gemme. Wood avait déjà remarqué que si l'on condense du sodium métallique dans un tube vide et

qu'on le fasse communiquer avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une tube capillaire très fin, les vives couleurs de la pellicule métallique ne disparaissent que peu à peu. Au reste, Siedentopf a observé que les colorations des particules s'évanouissent quand de l'eau a pénétré une partie du cristal.

Etude des altérations des surfaces solides. Nettoyage des lames de verre. — Dans notre procédé, où la surface supérieure du milieu à étudier est vivement éclairée, tous les accidents qui se trouvent sur cette surface diffractent beaucoup de lumière et deviennent très visibles : c'est ainsi qu'on voit immédiatement les moindres stries ou les dépôts même très faibles de matière étrangère. Cela oblige à nettoyer, comme on va le voir, les surfaces des préparations ; mais, en revanche, on peut appliquer ce procédé à l'étude des petites irrégularités des surfaces planes d'un milieu transparent.

Une application se présente naturellement à l'esprit ; c'est l'étude des figures de corrosion des cristaux. Nous citerons par exemple l'expérience suivante : sur une lame de gypse clivé, on laisse séjourner pendant quelques instants une goutte d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'examen ultramicroscopique montre immédiatement des figures de corrosion régulières qui ont l'aspect de petits triangles très allongés. Au début de l'attaque, ils se présentent comme de petits segments de droite alignés parallèlement les uns aux autres. Il faudrait une action beaucoup plus énergique pour que les mêmes figures deviennent visibles par transparence.

Il est bon de noter que les lignes fines qu'on voit au début de l'attaque apparaissent très brillantes avec notre appareil lorsqu'elles sont normales au plan d'incidence du faisceau éclairant. On les éteint complètement si l'on tourne la pré-

paration sur le bloc de verre de 90°. De même quand on étudie les stries ultramicroscopiques d'une lame de verre, on voit surtout celles qui ont cette direction privilégiée. L'explication de ce fait se trouve dans la propriété que possède, comme on sait, une strie très fine au point de vue de la diffraction de la lumière. Cette diffraction se fait avec une intensité bien plus grande lorsque les vibrations du faisceau éclairant sont dirigées suivant sa longueur, c'est-à-dire lorsque le faisceau lui-même lui est perpendiculaire.

Le poli d'une surface plane peut être étudié de même et nous avons pu nous convaincre ainsi combien il est difficile d'obtenir une surface de verre parfaitement nette, non traversée de raies fines et surtout ne montrant pas à l'observation sur fond noir un grand nombre de petits points lumineux. Il est plus difficile encore de nettoyer une surface de verre une première fois salie. Cela nous a amené à chercher comment on pourrait se procurer des lames de glace, telles que celles que nous utilisons comme porte-objets, et des couvre-objets suffisamment propres pour faire des préparations ultramicroscopiques.

Un nettoyage des surfaces avec un tampon de coton sec très propre est tout à fait insuffisant : il ne réussit le plus souvent qu'à aligner les particules attachées à la surface du verre et risque, si quelque poussière dure s'y trouve mêlée, de la rayer. Aussi avons-nous souvent employé un nettoyage chimique qui consiste en lavages successifs au permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique, à l'eau régale et à la potasse caustique alternant avec des rinçages à l'eau distillée : le dernier rinçage doit être très prolongé et la glace mise à sécher à l'abri des poussières. Elle ne doit, naturellement, au cours des opérations, jamais être touchée avec les doigts.

Ce nettoyage chimique peut être, dans certains cas, rem-

placé par une opération beaucoup plus simple analogue à celle qui a été employée (Izarn, Wallace) pour nettoyer des *réseaux* tracés sur métal. Il y a en effet des glaces blanches qui, lorsqu'elles sont neuves, donnent des surfaces propres bien facilement : il suffit de verser sur la surface, quelque temps avant de faire la préparation, une mince couche de collodion qui fixe les poussières et dissout les matières grasses : cette couche, arrachée brusquement aussitôt après sa dessiccation, laisse une surface, sinon parfaite, du moins ne contenant plus que çà et là quelques grosses irrégularités au lieu de la multitude de petites ponctuations que l'on pourrait confondre avec les objets très petits que l'on veut faire apparaître dans la préparation.

Les couvre-objets de verre peuvent être préparés de la même manière sur les deux faces et rendus ainsi assez propres pour être utilisés. Nous avons souvent préféré nous servir, comme couvre-objets, de lames minces de mica fraîchement clivées et découpées aux ciseaux sans avoir été touchées. La plupart des plages que l'on peut observer avec de nombreux échantillons sont remarquablement propres ; toutefois, à cause de leur structure cristalline, ces lamelles ne peuvent être toujours employées, surtout dans l'étude des phénomènes de polarisation.

Etude des dépôts d'argent. — Nous avons étudié, avec notre appareil, les dépôts d'argent très légers, semi-transparents, que l'on emploie maintenant souvent dans les travaux d'optique à cause de la netteté particulière des franges d'interférence qu'ils permettent d'obtenir (Perot et Fabry, Hamy). Les lames argentées ont été préparées par le procédé au formol (Lumière, Izarn) (1) ou par le procédé de

(1) Izarn, *C. R. Ac. Sc.*, t. 135, p. 240 ; 1902.

Bœttger (1), dans lequel l'agent réducteur est le sel de Seignette. La lame qui venait d'être argentée était lavée et séchée rapidement ; immédiatement après, elle était placée, la face argentée en dessus, sur le bloc de verre de notre appareil.

Si l'on observe dans ces conditions une couche d'argent relativement mince, assez mince, par exemple, pour qu'on voie au travers des objets éclairés avec une faible coloration bleu clair, on remarque au microscope un nombre considérable de points brillants quand on se sert de l'éclairage sur fond noir, et l'idée qui se présente tout naturellement à l'esprit, est que la couche tout entière est formée de grains que le mode d'éclairage employé permet de discerner. En réalité, ce n'est pas ainsi que les choses se passent. On peut s'en convaincre de deux façons :

1° Supposons d'abord qu'on ait formé sur la glace une couche dont l'épaisseur aille graduellement en croissant, ce qu'il est facile d'obtenir. Si l'on examine les différents points du dépôt en faisant glisser sous le microscope successivement les régions où l'argenture est de plus en plus épaisse, on observe d'abord, comme il a été dit plus haut, une zone où il y a un très grand nombre de points brillants qui diffractent de la lumière blanche (2). L'épaisseur allant en augmentant, la

(1) Kohlrausch, *Praktische Physik*, p. 162.

(2) Ces grains ont un aspect analogue à ceux d'un hydrosol d'argent. On peut d'ailleurs faire l'argenture sous le microscope sans couvre-objet, avec un bain agissant lentement, par ex. avec le procédé de Bœttger. Le liquide réducteur contient déjà de nombreuses particules en suspension, mais le nombre de ces particules augmente énormément lorsqu'on le mélange avec le liquide argentifère formant l'autre solution. (On peut faire l'expérience en examinant la ligne de contact de deux gouttes juxtaposées de ces deux liquides). Lorsque les liquides sont mêlés, les grains ultramicroscopiques, d'abord tous mobiles, se condensent davantage dans certaines régions où ils

lumière diffractée devient bleu verdâtre, puis franchement bleue, en même temps que les points brillants deviennent moins nombreux et moins serrés. Cette seule observation montre que les points ainsi mis en évidence ne constituent pas *toute* la couche elle-même ; la similitude de la couleur de la lumière ainsi diffractée avec la couleur de la lumière obtenue par transmission conduit à admettre que la couche d'argent proprement dite n'est pas formée de grains visibles par ce procédé, mais qu'elle est accompagnée de grains qui sont répartis surtout sur ses surfaces limites, et qui ne jouent pas un rôle essentiel dans les propriétés de la lame argentée.

2° Une autre observation est d'accord avec l'explication qui précède. On peut en effet enlever les grains en grande partie par un polissage convenablement effectué. Il n'est pas très facile de polir des demi-argentures, et les physiciens cités plus haut qui les ont utilisées ne soumettaient leurs lames à aucun polissage. Il est évident, en effet, que des couches aussi minces dont l'épaisseur (mesurée par la méthode de Fizeau) est de l'ordre de 1/10 de longueur d'onde, sont

forment des sortes de nuages : de telles régions deviennent des centres d'argenture. Autour de chacune d'elles s'étend de plus en plus une tache dans laquelle, à côté de grains mobiles résolubles, il y a un grand nombre de points mal résolubles, qui ne paraissent pas mobiles et qui éclairent vivement le champ tout entier : ils sont fixés sur le verre ; l'argenture proprement dite est commencée. En même temps, des flocons ayant à peu près la même structure se forment à la surface du liquide.

Cette similitude d'aspect d'un bain d'argenture avec un hydrosol d'argent permettrait sans doute de rendre compte de certaines particularités qu'on observe et des échecs qu'on constate parfois quand on fait cette opération. On pourrait s'expliquer de même le rôle de la paroi, le fait par exemple qu'une matière telle que la paraffine ne s'argente qu'à peine en quelques points privilégiés. Dans un vase formé de cette substance, le bain d'argenture ne se modifie que très lentement, tandis que, si on en aspire une goutte dans une pipette de verre, celle-ci s'argente aussitôt.

très fragiles et qu'il faut prendre de grandes précautions pour ne pas les endommager. On peut cependant réussir à les polir assez convenablement, par exemple, en les frottant légèrement avec un tampon de coton imprégné d'huile (huile de cèdre) et en enlevant ensuite l'huile par des lavages à la benzine. Quand le dépôt est un peu épais, on peut frotter simplement avec le tampon de coton sec en ayant soin d'opérer très légèrement, surtout au début. Enfin les couches qui sont nettement bleues par transmission supportent l'emploi de la craie précipitée comme agent de polissage.

Or, si l'on observe une semblable couche polie, on trouve que le nombre des points correspondants aux grains de la couche a diminué beaucoup par le fait du polissage. Il est à noter que cette opération rend la couche un peu plus foncée, soit qu'on observe par transparence, soit qu'on observe par diffraction. C'est un fait qui avait déjà été signalé par Foucault que le polissage change la teinte de l'argenture. Or, il est curieux de constater que l'épaisseur semble diminuer légèrement pendant cette opération, comme on peut le voir en appliquant la méthode de Fizeau. C'est donc la texture même de l'argent qui est modifiée, comme si, par exemple, des grains trop serrés pour être visibles, avaient été tassés pendant l'opération. Le polissage enlève, en tous cas, les poussières microscopiques de dimensions voisines de 1 μ — celles-là visibles, naturellement, avec l'éclairage habituel par transparence — qu'on observe sur beaucoup de surfaces argentées et qui avaient été signalées par G. Vincent (1).

Le fond verdâtre, bleu vert ou bleu, sur lequel se détachent les points brillants avant l'opération du polissage présente, au point de vue de la polarisation, une propriété qui mérite

(1) *Ann. de Ch. et de Ph.* (7), t. 19, p. 421 ; 1900.

d'être signalée. On sait que la lumière diffractée par de petites particules (microscopiques ou ultra-microscopiques) éclairées par un faisceau étroit de lumière est polarisée de telle façon que les vibrations les plus intenses sont normales au plan de diffraction (plan passant par les rayons incidents et les rayons diffractés). Cette polarisation normale s'observe, en particulier, lorsqu'on étudie la région à points brillants très nombreux, qui correspond à la partie la plus mince d'une couche d'argent d'épaisseur variable venant se terminer en coin. Mais dès qu'on observe, après dessiccation complète, une couche ayant l'éclat métallique et commençant à être colorée par transmission, les propriétés optiques du dépôt regardé à travers un analyseur se distinguent très nettement de celles d'autres dépôts de particules ultra-microscopiques observées dans les mêmes conditions. Il y a encore une polarisation partielle, cette fois bien marquée, de la lumière qui est reçue dans le microscope, mais cette polarisation présente un caractère anormal ; *les vibrations les plus intenses sont dans ce cas comprises dans le plan de diffraction*. Cette polarisation anormale doit être rapprochée d'un fait autrefois signalé par Faraday (2) : celui-ci a observé que des couches minces d'argent libre ou déposé sur des glaces polarisaient la lumière qui les traversait obliquement, et dans le même sens que le ferait une pile de glaces dont la surface serait parallèle à la couche d'argent.

On peut résumer les propriétés ainsi mises en évidence, en disant que la couche d'argent proprement dite est peut-être, elle aussi, formée de grains ; mais que ces grains sont trop petits et trop nombreux pour être distingués les uns des autres

(2) On the experimental relations of gold and other metals to light. *Ph. Trans.*, p. 178 ; 1857.

avec les procédés d'éclairage dont on dispose. La même explication doit être cherchée pour la polarisation signalée plus haut et pour les propriétes optiques par transmission étudiées par Faraday.

Ce qui peut faire supposer que la couche est encore formée de grains non résolubles, c'est le fait que, même avec une couche polie, et dans une région où l'on ne voit plus de grains isolés, le fond paraît encore notablement éclairé, pourvu que la couche ne soit pas trop épaisse. Une couche d'argent poli n'apparaît donc pas avec notre appareil, comme formé de grains distincts ; toutefois elle diffracte la lumière et ne se comporte pas comme une substance transparente ou colorée, optiquement continue. Quant aux couches préparées à la manière ordinaire (non polies), elles laissent voir une multitude de grains, et il n'est pas étonnant qu'elles donnent lieu aux anneaux de diffusion qu'ont décrits Perot et Fabry (1). Le fait que ces physiciens ont pu, avec ces surfaces qui paraissent si discontinues, déterminer les épaisseurs à quelques centièmes de longueur d'onde près, montre bien qu'on peut définir optiquement une *surface moyenne*, alors que la surface véritable est en réalité très irrégulière.

Dépôts d'iodure d'argent. — Emulsion de Lippmann. — Gélatines colorées par l'or et l'argent. — On peut suivre de même directement sous le microscope, la transformation en iodure du dépôt d'argent (2) : il suffit pour cela de mettre en un point de la surface un grain d'iode qu'on laisse

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (7), t. 12 ; 1897.

(2) Pour certaines propriétés des anneaux colorés de Fizeau qui se forment pendant cette opération et pour les anneaux de diffusion qui leur correspondent, voir notre travail (*Assoc. française pour l'avancement des Sciences*, Congrès de Grenoble, p. 417, 1904).

évaporer lentement. Le premier effet de la transformation est de rendre plus nombreux et plus brillants les points que l'on apercevait. A mesure que la transformation se poursuit, la teinte bleu sombre, par exemple, du dépôt disparaît, et lorsqu'elle est complète, il envoie une grande quantité de lumière blanche qui ne présente plus la polarisation anomale signalée plus haut pour l'argent.

La pellicule d'iodure d'argent ainsi obtenue, qui est résoluble lorsqu'elle est suffisamment mince, ne montre aucune discontinuité avec l'éclairage par transparence. Si les grains apparaissent très brillants et si, d'une façon générale, la couche diffuse beaucoup de lumière, c'est sans doute parce que l'iodure d'argent a un indice élevé.

Cette même propriété se retrouve pour le bromure qu'on emploie plus souvent dans les émulsions photographiques. Une des premières applications que nous ayions faites de notre appareil a été précisément d'examiner les émulsions qui servent à la photographie des couleurs par la méthode interférentielle de Lippmann. Ces émulsions dites *sans grains* semblent en effet continues si on les examine au microscope en lumière transmise. Nous avons étudié une couche très mince d'une telle émulsion couchée sur une glace et séchée. On voit alors, sur un fond un peu éclairé (qu'on obtient aussi avec la gélatine seule), un grand nombre de points blancs très brillants que l'on peut photographier sans difficulté. Une goutte d'une solution d'hyposulfite de sodium appliquée en une région de la préparation, enlève la plupart de ces points brillants qui correspondent bien par conséquent à des granules de bromure d'argent. La théorie donnée par Lippmann de la formation des couleurs par réflexion est évidemment applicable encore si la couche sensible employée est discontinue, mais si les granules sont petits

vis-à-vis de la longueur d'onde. Or, c'est bien le cas de la couche sensible au moment où elle est exposée à la lumière.

Le même procédé d'examen montre également des granules ultramicroscopiques très nombreux dans la couche sensible lorsque celle-ci a été exposée à la lumière, puis a été développée, fixée et séchée. Les granules pendant ces opérations ont d'ailleurs été modifiées comme le montrent les couleurs particulières visibles par transparence que présente le cliché examiné à l'œil nu. Les teintes qu'il présente alors sont très variées (brun, rouge, vert olive, rarement bleu ou violet). Kirchner (1) qui les a étudiées a montré d'abord qu'on les obtient encore en supprimant le miroir de mercure et même en évitant soigneusement la formation de toute onde stationnaire ; puis que ces teintes dépendent de la nature du bain révélateur, et qu'elles se modifient parfois lorsqu'on rend la couche humide, pour reprendre après dessiccation leur aspect primitif. Dans un travail fait en collaboration avec Zsigmondy (2), il a montré que ces teintes se rapprochent tout à fait par leurs propriétés de celles que présente la gélatine colorée par l'or et l'argent très divisé. Ces belles teintes des gelées colorées par l'or avaient avaient déjà été signalées par Faraday ; elles présentent certaines particularités curieuses qui ont été indiquées par Ambronn et Zsigmondy (3) et par Lobry de Bruyn (4).

On peut dire qu'on les obtient souvent lorsque la gélatine renferme des particules ultramicroscopiques de métaux tels

(1) Kirchner, *Thèse de doctorat*, Leipzig, 1903.

(2) Kirchner et Zsigmondy, *Drude's Ann.*, t. 15, p. 573 ; 1904.

(3) Voir chap. VIII, p. 201.

(4) Lobry de Bruyn (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 19, p. 236 ; 1900), rapprochait les modifications qu'éprouvent ces gélatines colorées du mûrissement des émulsions photographiques.

que l'or et l'argent, soit qu'on ait ajouté directement à la gélatine des liquides renfermant ces métaux à l'état très divisé, soit que les particules métalliques se forment dans l'épaisseur de la couche pendant une opération photographique. C'est ainsi que P. Villard (1) obtient de belles couleurs en traitant par exemple un cliché négatif ordinaire à blancs bien purs par le chlorure d'or (avec un peu d'acide oxalique), puis au bout de quelques instants par l'oxalate neutre de potassium. Les teintes qu'on observe et qu'on n'observe que dans les blancs du cliché sont certainement dues à de l'or réduit qui souvent rend la couche fortement miroitante sur le côté gélatine.

Nous ajouterons que les granules ultramicroscopiques qui donnent à ces couches de gélatine leur aspect particulier n'y sont pas toujours répartis d'une façon uniforme. Ils forment souvent des grumeaux renfermant un grand mombre de particules isolées. Ces grumeaux sont alors visibles au microscope en employant un objectif à immersion et en éclairant par transparence. Kirchner et Zsigmondy ont constaté que dans des pellicules de gélatine colorées par l'or, la couleur était concentrée en certains points séparés par des intervalles de gélatine incolore. Ils ont montré que les granules ultramicroscopiques qui forment ces amas ont conservé une certaine indépendance et peuvent, par exemple, se séparer à nouveau lorsqu'on redissout la couche de gélatine. Nous n'entrerons pas ici dans le détail de l'explication théorique qu'ils donnent de ces couleurs. Disons seulement qu'ils considèrent les particules ultramicroscopiques comme des résonnateurs et qu'ils admettent avec Planck que le rappro-

(1) *Soc. fr. de physique*, 5 janvier 1906.

chement plus ou moins grand de ces résonnateurs influe sur les couleurs observées.

Il serait intéressant de voir quelles sont les causes qui déterminent le groupement des particules ultramicroscopiques et les conditions de formation de ces amas. On les observe aussi dans les pellicules obtenues par les procédés photographiques. Nous avons examiné par exemple des clichés fait avec l'émulsion de Lippmann, mais sans miroir de mercure. La structure de la pellicule est beaucoup plus grossière qu'avant l'intervention de la lumière et du révélateur; elle apparaît granulée au microscope lorsqu'on l'examine avec un objectif à immersion qui ne mettait pas en évidence ces granules de bromure d'argent existant, comme nous l'avons vu, dans la plaque avant la pose.

CHAPITRE V

LES PARTICULES ULTRAMICROSCOPIQUES DANS LES LIQUIDES. MOUVEMENTS BROWNIENS.

Liquides optiquement vides. — L'examen des liquides à l'aide de l'éclairage ultramicroscopique semble *à priori* devoir être rendu très difficile par l'abondance des particules que renferment le plus souvent les liquides même très purs. De même que l'air contient toujours, à moins de précautions spéciales, des poussières qui s'illuminent sur le trajet d'un faisceau de lumière intense, il y a généralement dans la plupart des liquides assez de petites particules accidentelles pour que la trace d'un faisceau lumineux intense y soit toujours visible. Il est plus ou moins difficile de les exclure suivant la nature des liquides. Tandis que si l'on examine, par exemple, de la benzine cristallisable, on y verra à peine quelques rares particules ultramicroscopiques, il est très difficile d'obtenir et de conserver de l'eau *optiquement vide*. Comme nous aurons surtout à examiner comment se forment ou se maintiennent en suspension dans l'eau des particules d'une nature déterminée, nous indiquerons d'abord comment on peut — quand cela est nécessaire — se débarrasser des particules accidentelles contenues dans le liquide.

Spring, qui le premier a parlé de liquides *optiquement vides*

et a bien montré l'importance de cette notion, a indiqué (1) aussi le premier comment on peut rendre l'eau et certaines solutions aqueuses optiquement vides. Une distillation, même soigneusement conduite, ne suffit pas pour priver l'eau des particules qu'elle contient. On y arrive au contraire en provoquant dans le liquide la formation de certains précipités colloïdaux d'hydroxydes métalliques (fer ou zinc) qui entraînent avec eux pendant la précipitation (faite à l'abri de l'air) les particules en suspension.

Lobry de Bruyn et Wolff (2) d'une part, Biltz (3) d'autre part ont appliqué le procédé de Spring et l'ont perfectionné sur quelques points. Biltz emploie également le procédé qui consiste à filtrer *lentement* de l'eau sur une bougie de porcelaine non vernie (4). On pourrait obtenir, croyons-nous, de très bons résultats en filtrant sur une membrane de collodion (voir page 117).

Il importe naturellement de ne mettre ensuite le liquide qu'au contact de solides qui puissent lui céder aussi peu de particules que possible. Les flacons de verre doivent avoir été nettoyés à la vapeur, puis à l'eau optiquement vide ; ils ne doivent être bouchés ni avec des bouchons de verre à l'émeri, ni avec des bouchons de caoutchouc, mais avec des bouchons de liège recouverts de papier d'étain. L'air que l'on peut avoir à mettre au contact du liquide est très convenablement débarrassé de toute poussière par filtration sur coton.

(1) Spring, *Rec. des tr. chim. des Pays-Bas*, t. 18, pp. 153 et 231 ; 1899.

(2) Lobry de Bruyn et Wolff, *Rec. des tr. chim des Pays-Bas*, t. 23, p. 155 ; 1904.

(3) Biltz, *Göttinger Nachrichten*, math.-phys. Klasse, 1904.

(4) D'après Biltz, la filtration sur papier ou sur coton augmente d'une façon considérable le nombre des particules en suspension.

Faudra-t-il donc prendre toutes ces précautions minutieuses pour faire l'examen d'une solution aqueuse ? Non, au moins le plus souvent. D'abord, lorsque de l'eau récemment distillée examinée avec soin renferme 10.000 particules par millimètre cube (Biltz), il n'y en aura qu'une visible dans un champ microscopique limité par un carré de 100 μ de côté et profond de 10 μ. Ces particules accidentelles seront dans certaines observations en nombre tout à fait négligeable vis-à-vis de celles qu'on veut examiner. Il est certainement bon d'avoir de l'eau optiquement vide, mais son emploi ne s'impose pas dans tous les cas.

Etude de la formation lente des précipités. — Lorsqu'on a obtenu des solutions aqueuses optiquement vides de certains corps, il se peut que le mélange de ces solutions amène la formation d'un corps solide. Dans certains cas, les particules qui apparaissent grossissent rapidement, s'agglomèrent plus ou moins et tombent : on assiste à la formation d'un précipité. Dans d'autres cas, au contraire, les particules grossissent plus lentement, et l'on peut étudier avec l'ultramicroscope leur formation et leur accroissement.

Biltz qui a fait cette étude pour certaines réactions a obtenu des résultats intéressants (1). Il a d'abord trouvé — ce à quoi l'on pouvait d'ailleurs s'attendre — que l'ultramicroscope indiquait le commencement de la réaction bien avant que le liquide apparaisse trouble (2) ; mais il a remarqué en outre

(1) Biltz et Gahl, *Nachrichten d. K. Gesellsch. d. Wiss. z. Göttingen*, 1904.

(2) Comme autre exemple de réaction chimique mise en évidence par l'observation ultramicroscopique, on peut citer la réaction de solutions très étendues de bichromate de potassium et de nitrate d'argent, réaction qui, pour ces dilutions, n'est pas sensible quand on examine le mélange à l'œil nu (Puccianti et Vigezzi).

que pendant les premiers instants qui suivent le mélange des deux solutions, il ne semble rien se passer, comme s'il y avait un *temps mort* précédant la réaction elle-même.

C'est ce qu'il a observé en examinant la décomposition de l'hyposulfite de sodium par l'acide oxalique ou bien la décomposition de l'acide sélénique en solution par l'acide sulfureux dissous. Ces deux réactions, surtout la seconde, à cause des belles couleurs et des vifs mouvements des particules de sélénium qui prennent naissance, sont intéressantes à suivre. Dans les deux cas, il s'écoule un intervalle de temps variable avec la concentration du liquide, mais toujours de plusieurs minutes avec des liqueurs très diluées, avant qu'on voie le champ s'éclairer, le trajet du faisceau devenant visible. Les particules ultramicroscopiques apparaissent brusquement, et en quelques secondes leur nombre croît très rapidement. Quant à l'éclat de chacune d'elles, il augmente plus lentement ; il continue à augmenter lorsque le nombre des particules ne change plus, et les progrès de la réaction ne se traduisent plus alors pour l'observateur que par des modifications dans l'aspect des points lumineux qui deviennent de plus en plus brillants, dont la couleur se modifie et autour desquels apparaissent les anneaux caractéristiques des grosses particules.

Le *temps mort* observé au début de la réaction peut être interprété de deux façons différentes : ou bien la réaction n'a pas commencé, ou ses produits (soufre ou sélénium) ne sont pas visibles. Au moins pour la décomposition de l'acide hyposulfureux, la première hypothèse avait été écartée par les travaux de Foussereau et de Hollemann. Foussereau avait montré que la conductibilité électrique commençait à varier dès le moment du mélange des liquides ; Hollemann avait constaté que la neutralisation du liquide avant l'apparition

du précipité de soufre n'empêchait pas celui-ci de se former ensuite. Il faut donc admettre que le soufre (ou le sélénium) peut exister à l'état invisible comme l'or dans les verres qui n'ont pas été recuits.

Pourquoi reste-t-il invisible? Nous avons vu que la trace du faisceau lumineux rendue visible par la lumière diffractée n'apparaît pas progressivement, mais au contraire d'une manière brusque, comme si les particules se formaient tout à coup aux dépens d'une dissolution sursaturée de soufre. C'est l'hypothèse que Biltz adopte.

Certains faits que nous avons observés en mélangeant des solutions de carbonate de sodium et de nitrate de calcium nous paraissent d'accord avec cette opinion. Cette réaction donne lieu à la formation de cristaux qui finissent par devenir visibles au microscope avec des facettes bien définies. Mais ces cristaux, lorsque les liqueurs sont étendues, ne grossissent que lentement et l'on peut, en s'y prenant convenablement, obtenir des liquides où ils restent assez longtemps en suspension (un quart d'heure par exemple). Pendant ce temps, la liqueur possède des propriétés magnéto-optiques particulières (biréfringence et dichroïsme) qui disparaissent lorsque les grains deviennent trop gros et se déposent. Or, nous avons observé que si on étudie le liquide aussitôt après avoir mélangé les deux réactifs, il est encore possible de constater ici l'existence d'un temps mort. Nous avons remarqué de plus que la présence de *germes* accélère la réaction en provoquant aussitôt la formation d'un grand nombre de tout petits cristaux (1). Une

(1) Zsigmondy (*Zeits. f. physik. Chemie*, t. 56, pp. 65 et 77; 1906) vient d'indiquer que de tels germes interviennent aussi dans la préparation des solutions colloïdales d'or ou d'argent : par exemple, une solution de sel d'or traitée par un réducteur approprié se réduit beaucoup plus vite si on lui

manière de les faire intervenir consiste à faire la réaction dans un vase où elle vient d'être faite plusieurs fois et qu'on a ensuite lavé à l'eau distillée.

Il serait intéressant de voir si en opérant de la même manière on accélérerait l'apparition des particules ultramicroscopiques dans les liquides que Biltz a étudiés. Lorsque la substance qui forme le précipité n'est pas entièrement insoluble et lorsqu'on peut affirmer que le précipité est cristallisé, la présence de germes semblables paraît devoir évidemment jouer un rôle et expliquer l'allure variable du phénomène de la précipitation.

En général, les particules formant un précipité croissent très rapidement et tombent bientôt. C'est ce qu'a vu Zsigmondy en examinant la formation du sulfate de baryum aux dépens de solutions très étendues de chlorure de baryum et d'acide sulfurique. Les particules qui apparaissaient brillaient d'un vif éclat et oscillaient lentement.

De même encore, quand on mélange des solutions très étendues de chlorure de sodium et d'azotate d'argent, on voit apparaître des particules déjà grosses et qui se déposent bientôt. Le chlorure d'argent n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau ; les plus grosses particules subsistent seules aux

ajoute une certaine quantité d'une solution colloïdale précédemment préparée et la liqueur obtenue renferme des granules plus gros. On peut répéter plusieurs fois de suite l'opération et augmenter ainsi à son gré la grosseur des granules. On peut même de cette manière, en se servant de la méthode de *culture* d'Ostwald, faire grossir des particules dans des liquides irrésolubles, les amener à être visibles, par suite à pouvoir être comptées et à se prêter ainsi à une évaluation de leur masse primitive. Zsigmondy trouve p. ex. que dans certains cas qu'il a étudiés la masse des particules amicroscopiques d'or n'est que de 1 à 5.10^{-16} milligr.; ce qui correspond à un diamètre de 1,7 à 3 $\mu\mu$.

dépens des plus petites, et on ne peut obtenir dans ces conditions (1) de suspension stable.

Au contraire, lorsqu'on mélange des solutions d'iodure de potassium et d'azotate d'argent (2 mgr. par litre), on obtient un liquide limpide qui diffuse de la lumière bleue polarisée et où l'on n'aperçoit d'abord pas de particules ultramicroscopiques. Si l'on attend, les particules apparaissent, mais elles croissent très lentement : il faut attendre près de 10 jours par exemple pour les voir très nettement avec la lumière solaire. Lottermoser est même arrivé par ce procédé à obtenir des particules d'iodure d'argent dans des liquides plus concentrés contenant près de 10 gr. par litre de ce corps. Ce liquide laiteux, blanc jaunâtre, est rempli d'une foule de particules d'un éclat plus grand (par conséquent plus grosses), si serrées qu'on peut être surpris de les voir rester presque indéfiniment isolées les unes des autres en suspension. Un tel liquide contenant des particules d'iodure d'argent nous fournit un premier exemple des suspensions stables que nous étudierons bientôt d'une façon générale, mais dont nous allons examiner tout de suite un cas particulier.

Hydrosols métalliques. — Dans les expériences qui précèdent nous venons d'assister à la formation dans un liquide de particules ultramicroscopiques qui restent très longtemps en suspension. On observe de semblables parti-

(1) Si au lieu de mélanger ces deux corps de façon à avoir la précipitation exacte, on emploie le chlorure de sodium en excès (en ajoutant par exemple à une solution décinormale de NaCl de l'azotate d'argent de façon à ce que la liqueur devienne nettement opalescente), le chlorure se forme dans une solution d'eau salée où il est moins soluble que dans l'eau. On obtient alors des suspensions qui sont stables dans des vases propres. Hardy (*J. of Physiol.*, t. 33, p. 303) a même étudié le transport électrique (vers la cathode) de cette suspension.

cules dans un grand nombre de liquides. Il en est qu'il convient de citer particulièrement, non seulement parce que c'est sur eux d'abord qu'on a observé directement l'existence de granules, mais parce que la netteté particulière des observations ultramicroscopiques avec ces liquides qui peuvent fournir d'excellents test-objets, permet beaucoup de recherches qui seraient difficiles avec d'autres. Ce sont ces liquides que l'on appelle *hydrosols métalliques* et dont nous allons rappeler sommairement le mode de préparation.

On peut les obtenir d'abord par des procédés chimiques : c'est ainsi qu'on prépare, depuis Faraday, des liquides colorés par l'or en traitant un sel d'or dissous par un réducteur (phosphore, formol, etc.). Suivant la nature du réducteur, la façon dont on s'y prend pour le faire agir, le métal réduit est accompagné d'une quantité plus ou moins grande d'impuretés, et d'autre part, les liquides obtenus se présentent aussi sous des aspects très variés. Ces liquides, tout en étant transparents, peuvent en effet diffuser plus ou moins de lumière ; ils peuvent aussi présenter par transparence des couleurs diverses. Par exemple les solutions d'or peuvent être roses, rouges, pourpres, violettes, etc. Zsigmondy, qui a fait une étude approfondie de ces hydrosols, a indiqué (1) dans quelles circonstances on devait se placer pour les obtenir.

Mais un autre procédé très intéressant et très commode aussi pour préparer les hydrosols métalliques est celui de la pulvérisation électrique de Bredig (2). Nous rappellerons que dans ce procédé on fait jaillir un arc électrique entre deux électrodes formées du métal à pulvériser plongées dans un liquide approprié, et que l'on rapproche au contact pour les

(1) Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloïde*, p. 101, Iéna, 1905.
(2) Bredig, *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1901.

séparer aussitôt. Des recherches récentes ont montré qu'avec quelques modifications, ce procédé est général et s'applique non seulement aux métaux avec lesquels Bredig lui-même avait obtenu ses hydrosols, mais pour ainsi dire à tous les métaux et même à d'autres substances conductrices. Nous faisons allusion ici notamment aux travaux de Svedberg (1) et aussi de Burton (2). Le premier, qui a apporté à la technique employée quelques perfectionnements importants (emploi de la décharge condensée d'une bobine de Ruhmkorff, emploi de poudres métalliques entre les électrodes, etc.), effectue surtout ses pulvérisations dans des alcools tels que l'alcool isobutylique et obtient, même avec des métaux difficiles à pulvériser comme l'aluminium, des hydrosols stables (parfois seulement à basse température). D'autres liquides ont été aussi employés ; c'est dans l'éther éthylique (ou dans l'éther de pétrole) qu'on obtient des « solutions » violettes de sodium, qui ressemblent aux solutions de permanganate de potassium, des solutions bleues de potassium, bleu verdâtre de rubidium, etc., les couleurs semblant, dans ce cas, caractéristiques du métal et rappelant celles de la vapeur.

Burton a fait remarquer que la nature du liquide où on essaye la pulvérisation n'est pas indifférente (3), qu'il ne suffit pas d'employer un liquide permettant d'éviter, par exemple, l'oxydation.

Quand on veut mettre en suspension stable dans l'eau des

(1) *Berichte*, t. 38, p. 3616 ; 1905 et t. 39, p. 1705 ; 1906.

(2) *Phil. Mag.*, t. 11, p. 441 ; 1906.

(3) D'après lui, les métaux peu oxydables (or, argent, platine, etc.) se pulvérisent dans l'eau ou dans les corps (malonate d'éthyle) qui ont un atome d'*hydrogène* facilement remplaçable. Les métaux comme le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, l'étain et le zinc se pulvérisent dans l'alcool méthylique qui renferme un *hydroxyle* remplaçable et y forment des colloïdes positifs.

métaux *nobles* à l'état très divisé, en faire des *hydrosols*, l'emploi des procédés de Bredig est toujours commode. Si on veut pulvériser de l'or, par exemple, on prendra deux fils de 1 mm. environ de diamètre entre lesquels on fera éclater sous l'eau un arc électrique dont la longueur devra être toujours voisine de 1 mm. et qui pourra, dans des conditions convenables, se maintenir ainsi tranquillement assez longtemps. Il est bon pour cela, si l'on prend le courant sur une distribution de lumière à 110 volts, de mettre en circuit une résistance telle que l'on ait un courant de 10 à 12 ampères. Dans ces conditions, il se forme à la cathode un nuage de particules métalliques qui se répandent dans le liquide en le colorant. Il est très important que l'eau soit très pure (eau de conductibilité, notamment bien privée de gaz carbonique) et que le vase soit refroidi extérieurement avec de la glace. Si l'on employait un courant plus faible que celui qui a été indiqué, on n'obtiendrait qu'une suspension grossière qui précipiterait rapidement. On peut obtenir un hydrosol bien stable en ajoutant au liquide une trace d'alcali (soude 1/1000 normale) et en prenant un courant un peu moins fort (8-10 amp.). Le liquide ainsi obtenu, filtré, dépose un peu d'or les premiers jours, mais retient bien le reste en suspension. Les hydrosols d'or de Bredig sont rouge pourpre comme ceux qu'on obtient par voie chimique, mais passent plus facilement par vieillissement au violet et au bleu.

Nous dirons aussi quelques mots des hydrosols d'argent qui sont faciles à préparer et que nous avons souvent employés. Les conditions pour les obtenir sont les mêmes que pour les précédents, sauf qu'il vaut mieux opérer avec de l'eau pure (non alcaline) et avec un courant de 4 à 8 ampères. Leur couleur, quand ils sont concentrés, varie du rouge brun sombre au vert olive foncé, d'après Bredig. Dilués, ils ont la couleur

jaune des verres à l'argent. Les deux solutions dont nous nous sommes servi nous-mêmes (notamment chap. VII) ont été préparées, l'une depuis six ans, l'autre depuis trois ans : elles n'avaient laissé déposer au bout de ce temps qu'une trace d'une poudre noire au fond des flacons. La première, qui avait été préparée avec 60 volts, est concentrée et brune, elle renferme des granules dont l'éclat varie dans d'assez larges limites ; l'autre préparée avec 30 volts seulement, plus diluée et presque incolore, est au contraire remarquable par la régularité de ses grains, tous très brillants et ne différant guère entre eux que par leur coloration.

L'aspect ultramicroscopique de l'argent colloïdal est très frappant, comme le fait remarquer Zsigmondy : il serait difficile de choisir un plus bel exemple d'hydrosol métallique ; les particules sont bleues, violettes, jaunes, vertes, rouges, et les mouvements browniens dont elles sont animées sont d'une grande vivacité. Quand on observe sans couvre-objet une goutte mince du liquide sur une lame de verre bien propre, il est intéressant de suivre les mouvements dont sont animées les particules pendant l'évaporation. Sur le pourtour de la goutte, on voit les particules se précipiter vers le bord où elles deviennent plus nombreuses ; les points brillants diversement colorés qui leur correspondent se fixent sur le verre et y demeurent attachés après le retrait du liquide, en dessinant un cordon qui marque la trace de la goutte.

Evaluation de la grandeur moyenne des particules. — Pour évaluer la grandeur des particules contenues dans les hydrosols d'or, Siedentopf et Zsigmondy emploient un procédé analogue à celui qu'ils ont utilisé pour les verres d'or, c'est-à-dire qu'ils admettent que la forme des particules s'écarte peu de celle d'une figure simple, d'un cube par exemple. On

commence ici encore par déterminer le poids d'or A contenu dans l'unité de volume du liquide (ou, ce qui revient au même, la densité de ce liquide étant très voisine de 1, dans l'unité de poids). Lorsqu'on peut facilement (comme dans le cas des verres) déterminer le nombre n de particules par unité de volume, on trouve immédiatement que si ces particules sont des cubes, leur arête a une longueur l donnée par la formule :

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{nd}},$$

d étant la densité de l'or. Pour appliquer cette méthode dans ce cas des liquides dont les particules sont mobiles, il importe de n'avoir à compter qu'un petit nombre de points (on y arrive par exemple en employant un oculaire muni d'un diaphragme réglable). Zsigmondy trouve parfois préférable dans le cas des liquides d'estimer la distance moyenne r des particules. La longueur l est alors donnée par la formule :

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{d}}\, r.$$

On a soin que la couche éclairée ait une profondeur à peu près égale à la distance moyenne observée. En effet, si sur une profondeur trop grande, les particules se trouvent éclairées, leurs distances moyennes peuvent paraître sensiblement diminuées. Il ne s'agit pas d'ailleurs ici de véritables mesures, mais d'évaluations assez grossières qu'il faut répéter un grand nombre de fois et dont on doit prendre la moyenne. Par exemple, dans une solution préparée par un procédé chimique et renfermant 5 parties d'or dans 100.000 parties de liquide, la distance moyenne r observée peut être de 1,13 μ. En prenant 20 comme densité de l'or, on en conclut que les particules ont comme dimension un peu plus de

15 $\mu\mu$. On a soin de faire le contrôle consistant à diluer le liquide d'une manière connue et à mesurer de nouveau les distances moyennes. Par exemple, si l'on dilue 125 fois, les distances moyennes doivent devenir 5 fois plus grandes, tandis que le nombre de particules comptées dans un volume donné, deviendrait 125 fois plus petit.

Les plus petites particules des solutions d'or préparées par voie chimique et auxquelles ce procédé a été applicable (avec l'aide de la lumière solaire) ont une grandeur moyenne d'environ 6 $\mu\mu$. Ces particules étaient colorées en vert, le liquide qui les contenait étant rouge foncé par transparence.

La numération des particules et l'évaluation de leurs distances sont actuellement les seuls procédés que l'on connaisse pour l'appréciation de la masse et par suite de la grandeur de ces objets ultramicroscopiques. Quand on doit comparer des particules *de même nature*, on peut faire une estimation plus rapide, grossière il est vrai, en comparant l'éclat des images qu'elles donnent au microscope. Quand les particules deviennent grosses et que leur grandeur se rapproche de celle des objets visibles par transparence, les anneaux colorés qui apparaissent (voir page 57) peuvent également fournir des renseignements. Mais il faut bien prendre garde que de telles comparaisons ne sont valables que si la substance même qui forme les granules est identique dans tous les cas. C'est par ce procédé indirect que Zsigmondy a évalué les dimensions des particules contenues dans des solutions d'or de Bredig. Il a trouvé que dans les liquides étudiés, elles devaient être comprises entre 20 et 80 $\mu\mu$. Il a estimé aussi les dimensions des particules dans des solutions d'argent préparées par le même procédé et il les a trouvées voisines de 60 $\mu\mu$.

Mouvements browniens. — Il est impossible de regar-

der une préparation liquide renfermant des particules ultra-microscopiques sans être frappé de l'intensité des mouvements propres de ces particules qui apparaissent même lorsque l'on emploie un grossissement très modéré. C'est là un cas particulièrement net de ces mouvements *browniens* qui appartiennent à toutes les petites particules en suspension dans les liquides et que Brown avait découverts peu après la construction des premiers objectifs achromatiques (1827). Rappelons d'abord les caractères que présentent ces mouvements pour les particules visibles à la façon ordinaire, soit qu'il s'agisse de particules solides ou des gouttelettes microscopiques formant les émulsions. Gouy qui, sur ces particules, a fait une étude soignée des mouvements browniens, les décrit ainsi :

«... Si les particules sont nombreuses, on voit que tout est en mouvement dans le champ du microscope : c'est une sorte de fourmillement ou de trépidation générale, qui forme un spectacle des plus frappants. Chaque particule paraît se mouvoir indépendamment de ses voisines. Mais, pour une étude détaillée, il convient qu'elles soient assez rares pour qu'on puisse les suivre isolément.

Chaque particule éprouve une suite de déplacements assez difficiles à décrire parce qu'ils sont essentiellement irréguliers. Ces déplacements se produisent indifféremment dans tous les sens, et, si la particule présente par sa forme quelque point de repère, on constate aussi qu'elle tourne sur elle-même irrégulièrement. Le mot de *trépidation* est celui qui donne l'idée la plus nette des apparences observées ; mais il ne s'agit pas d'une trépidation sur place, et la particule peut, avec le temps, parcourir un chemin assez considérable, comme elle peut s'éloigner à peine de sa position initiale. Tout se passe, en un mot, comme si elle était soumise à une suite d'impulsions absolument fortuites, orientées dans tous les sens indifféremment. »

(1) Gouy, *Journ. de Physique*, 2e s., t. 7, p. 562 ; 1888. Voir aussi, *Rev. gén. des Sciences*, t. 6, p. 1 ; 1895.

Gouy fait encore remarquer que les mouvements sont d'autant plus vifs que les particules sont plus petites, et qu'ils sont surtout très marqués lorsque les dimensions de celles-ci sont inférieures à 1 μ, bien qu'ils soient encore sensibles pour des dimensions bien plus considérables.

Comme on pouvait s'y attendre d'après cette observation de Gouy, les mouvements browniens se laissent très bien voir avec les particules ultramicroscopiques, même quand on observe, comme on fait le plus souvent, avec un instrument grossissant de 300 à 500 fois seulement. Ils se présentent même dans certains cas avec des caractères particuliers qui méritent d'être décrits. C'est ainsi que les particules relativement grosses telles que celles que contient l'hydrosol d'argent préparé par le procédé de Bredig semblent non seulement se déplacer, mais varier d'éclat. Les points brillants qui leur correspondent s'éteignent et se rallument tour à tour sans que les particules sortent du faisceau lumineux. Cette espèce de scintillation ne tient pas seulement à des déplacements suivant l'axe optique du microscope qui les écartent du plan de mise au point, mais aussi à ce que les particules ne sont pas sphériques (voir chap. VIII).

Il faut signaler également (avec Zsigmondy) que les mouvements de deux particules voisines ne paraissent pas toujours indépendants. Souvent une particule se rapproche d'une autre sans cependant arriver à la toucher, décrit autour un rapide zigzag et repart brusquement.

Enfin, dans le cas des particules très petites qu'on pouvait tout juste voir en employant la lumière de l'arc, Zsigmondy a été frappé de l'intensité de ces mouvements. Après les avoir observés pour la première fois, il les a décrits d'une façon pittoresque qui donne une bonne idée du phénomène observé :

« Les petites particules [d'or] n'oscillent plus ; elles se

meuvent — et avec une merveilleuse rapidité. Qui a vu un essaim de mouches danser dans un rayon de soleil peut se représenter les mouvements des particules de l'hydrosol d'or. Elles frétillent, dansent et sautent, s'approchent et se fuient, tant qu'on a peine à se reconnaître dans ce tumulte ».

Pour les plus petites particules visibles, les mouvements prennent une amplitude et des caractères tels que Zsigmondy croit devoir insister sur la différence qu'ils présentent avec les mouvements browniens ordinaires : au lieu d'osciller visiblement autour d'une position moyenne, les très petites particules sont surtout animées de mouvements de translation : après une série de mouvements rapides en zigzag, brusquement elles traversent le champ éclairé « presque à la façon d'un être vivant » et disparaissent. Les particules d'or de 10 $\mu\mu$ de diamètre qu'on ne voit qu'avec la lumière solaire peuvent ainsi parcourir en ligne droite d'après Zsigmondy plus de 10 μ (dans un temps voisin de 1/8 de seconde) tandis que la longueur moyenne de ces excursions diminue en général quand le diamètre des particules croît. Des particules de 75 $\mu\mu$ qui commencent à se déposer sous l'action de la pesanteur effectuent des mouvements dont l'amplitude atteint seulement 2 ou 3 μ.

Tentatives d'explication des mouvements browniens. Mouvements browniens dans les gaz. — Dans son travail sur le mouvement brownien, Gouy a montré pourquoi l'on devait rejeter l'explication de ce mouvement qui se présentait naturellement à l'esprit et qui consistait à l'attribuer aux trépidations du sol ou à des courants de convection ayant pour cause, par exemple, des différences de température. Deux particules très voisines peuvent être en effet animées de mouvements très différents et toutes les précautions qu'on

peut prendre pour éviter les courants de convection ne les font pas disparaître. La lumière elle-même qui sert à éclairer la préparation et que l'on ne peut pas supprimer ne semble pas jouer directement un rôle important. Au moins, lorsqu'on éclaire brusquement les particules, les mouvements paraissent ne pas différer de ce qu'ils sont ensuite au bout d'un certain temps. La coloration ou l'intensité de la lumière semblent être également sans influence, pourvu bien entendu qu'on évite une variation sensible de température, car dans un liquide plus chaud, les mouvements browniens sont plus vifs. L'existence du mouvement ne peut donc être attribuée, ni à une cause accidentelle, ni aux conditions mêmes dans lesquelles on fait l'observation.

Une autre remarque importante faite à l'aide de l'ultramicroscope vient, à ce qu'il semble, faciliter la recherche des causes de ce singulier phénomène : elle permet déjà d'écarter quelques-unes des explications qui ont été proposées et où les propriétés du liquide jouaient un rôle essentiel. Avec l'appareil de Siedentopf et Zsigmondy, Puccianti et Vigezzi (1), puis Zsigmondy lui-même (2) ont observé les particules qui en suspension dans un gaz y forment des fumées. Dans la fumée de tabac, par exemple, desséchée par son passage à travers du chlorure de calcium, et arrivant dans le récipient qui sert pour l'examen des liquides, on observe un cône de lumière qui se résout, même avec un faible grossissement en un nombre très grand de points blancs brillants. Ces points sont animés, même lorsque le mouvement d'ensemble du gaz a cessé, de mouvements browniens de très grande amplitude. D'après Zsigmondy, les particules distantes les unes des

(1) Puccianti et Vigezzi, *Archivio di Fisiologia*, t. 2, p. 318, 1904.
(2) Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide*, Leipzig, 1905, p. 152.

autres d'environ 10-20 μ sont animées à la fois de deux sortes de mouvements différents : un mouvement d'oscillation rapide dont l'amplitude est d'au moins 10 μ et un mouvement de translation plus important encore. Les auteurs italiens ont fait des observations analogues sur les fumées qui se produisent quand des vapeurs de gaz ammoniac et d'acide chlorhydrique se rencontrent. Les particules plus brillantes encore sont alors légèrement jaunâtres.

Sans doute, dans ces expériences, on n'est pas à l'abri des mouvements de convection et le milieu, dans son ensemble, n'est pas parfaitement au repos. Mais on peut ici encore, faire la part de ce qui est dû à cette cause d'erreur qui intervient de la même façon pour des particules voisines. Ce ne sont pas non plus des vibrations accidentelles qui produisent les mouvements observés. Précisément, Puccianti et Vigezzi ont étudié l'effet des vibrations sonores sur ces particules en suspension dans l'air. Ils ont relié un résonnateur de Helmholtz à l'une des extrémités de leur tube rempli de fumée et ont vu que les particules étaient entraînées elles-mêmes par le mouvement vibratoire. Chaque particule devient une petite ligne lumineuse plus brillante à ses deux bouts.

Ces expériences sur les mouvements browniens dans les gaz présentent un grand intérêt. Non seulement elles peuvent fournir sur divers phénomènes physiques des renseignements précieux (1), mais au point de vue où nous nous sommes

(1) Nous ferons remarquer en effet que la dernière expérience peut fournir une valeur (par défaut) de l'amplitude des déplacements de l'air produits par la source sonore employée. — D'autre part, des observations analogues pourraient peut-être faciliter l'étude des gros ions récemment signalés dans les gaz et qui se produisent notamment dans l'oxydation du phosphore humide (Bloch). On les verrait par exemple vibrer dans un champ électrostatique alternatif comme les particules des colloïdes dans les expériences que nous rapporterons plus loin.

placés actuellement, elles permettent d'étudier les mouvements browniens dans les gaz pour lesquels la théorie cinétique est plus développée.

Mouvements browniens et théorie cinétique. — Or, c'est sans doute cette théorie cinétique qui fournira l'explication définitive des mouvements browniens. Gouy a montré l'intérêt que ces mouvements présentent au point de vue de la physique moléculaire et comment les caractères qu'ils possèdent conduisent naturellement à les rattacher à cette agitation incessante qui, d'après la théorie cinétique, doit maintenir constamment en mouvement les molécules d'un liquide ou d'un gaz. La permanence du mouvement brownien, la façon dont il s'accentue quand la température s'élève, la netteté particulière que prend le phénomène pour les particules très petites, tout cela vient à l'appui de ce rapprochement.

C'est un rapprochement, ce n'est pas encore une explication complète. Quelle est la nature du lien qui existe entre le mouvement moléculaire des gaz ou des liquides et celui des particules ? Une idée qui peut se présenter à l'esprit est que les molécules dans leurs excursions viennent heurter les particules en suspension et que le mouvement brownien n'est en somme que le résultat de l'agitation thermique du fluide.

Si l'on examine cette hypothèse, on ne peut manquer d'être frappé, quand on considère les mouvements browniens, de la masse considérable des particules par rapport aux molécules qui doivent les mettre en mouvement et de la grandeur des excursions des particules comparées aux distances intermoléculaires.

Les théories cinétiques (1) indiquent que la masse d'un

(1) Voir par exemple Nernst, *Theoretische Chemie*, p. 420.

atome d'hydrogène est d'environ 10^{-24} gr. La masse d'une molécule d'eau est 18 fois plus grande, soit 18.10^{-24}. D'autre part, les particules d'or observables dans les liquides étudiés par Zsigmondy où les mouvements browniens étaient particulièrement vifs, avaient une masse qui ne descendait guère au-dessous de 2.10^{-17} gr. (particules de 10 $\mu\mu$ de diamètre) ; une telle particule a donc une masse environ 1.000.000 de fois plus grande que la molécule d'eau, bien que ses dimensions ne soient pas 40 fois plus grandes. Une particule microscopique de gomme gutte en suspension dans l'eau possède encore un mouvement brownien bien sensible, et sa masse est plus d'un milliard de fois plus grande que celle d'une molécule.

D'autre part, on est conduit à admettre que dans l'eau, à la température ordinaire, les molécules sont à des distances moyennes n'atteignant pas 0,5 $\mu\mu$. L'hypothèse des chocs paraît donc au premier abord difficile à admettre, et on peut être conduit à supposer, comme l'avait fait d'abord Gouy, que les mouvements des molécules soient en partie coordonnés pour des espaces comparables à 1 μ sans cesser d'être entièrement indépendants pour des distances plus grandes. Les molécules ayant des vitesses moyennes de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde (1), on pourrait s'expliquer qu'elles peuvent, par leurs chocs multipliés, produire les mouvements browniens tels que nous les observons.

Récemment, M. Einstein a essayé de poursuivre la théorie des mouvements browniens en les considérant comme le résultat de

(1) Rappelons que dans le cas des gaz les vitesses moyennes sont du même ordre de grandeur (dans l'azote, dans les conditions normales, les vitesses sont voisines de 500 mètres). Les distances moléculaires moyennes sont dans les mêmes conditions de l'ordre de 3 $\mu\mu$ et les parcours moyens de l'ordre de 100 $\mu\mu$.

chocs non coordonnés des molécules (1). Il arrive à la conclusion que le chemin moyen Δ que peut parcourir une particule pendant t secondes est donné en centimètres par la formule suivante :

$$\Delta = \sqrt{\frac{t}{r}} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi K}}$$

où r désigne en centimètres le rayon d'une particule supposée sphérique, où T est la température absolue, R la constante du gaz ($8,31.10^7$), où N est le nombre de molécules dans une molécule-gramme (4.10^{23} env.) et K le coefficient de viscosité du liquide ($1,35.10^{-2}$ pour l'eau à 17° centigrades). Si l'on remplace les lettres par les valeurs indiquées, on voit que pour l'eau, la valeur de Δ est

$$\Delta = \sqrt{\frac{t}{r}} \cdot 6,88.10^{-7} \text{ cm.}$$

et si l'on fait l'application numérique à des particules de 1 μ de rayon (10^{-4} cm.), on trouve que pendant une seconde, elles peuvent parcourir un chemin moyen d'environ 0,7 μ. De même une particule de 10 $\mu\mu$ de diamètre parcourrait un chemin de 3,5 μ. Ces nombres sont bien à peu près de l'ordre de grandeur de ceux que fournit l'observation.

Il est bien certain que dans l'explication des mouvements browniens, les mouvements moléculaires eux-mêmes doivent nécessairement intervenir. Mais d'autres causes encore peuvent jouer un certain rôle, et superposer leur effet à celui des mouvements moléculaires, par exemple des actions s'exerçant entre les granules. On ne pourrait s'expliquer sans cela les caractères que présente parfois le mouvement brownien.

C'est ainsi que, d'après Zsigmondy, quand on dilue un liquide colloïdal, les mouvements browniens des particules qu'il renferme deviennent moins vifs. Un cas analogue a été

(1) *Drude's Annalen*, t. 17, p. 549 ; 1905 et t. 19, p. 371 ; 1906.

signalé par Raehlmann. D'ailleurs on a souvent énoncé très nettement, mais souvent aussi on n'a pu vérifier que la nature du liquide peut jouer un rôle important. Il est difficile de changer beaucoup la nature du liquide (quand celui-ci est de l'eau) sans provoquer des phénomènes de précipitation ou d'adhérence aux parois, mais on sait aujourd'hui faire des suspensions analogues aux hydrosols dans d'autres liquides que l'eau (page 92) : la comparaison des mouvements browniens dans ces liquides divers, qui n'est pas encore faite, pourra fournir des résultats intéressants.

Citons le cas suivant où ces mouvements n'ont pas la permanence qu'ils possèdent le plus souvent. Dans certains échantillons de liquides (colloïdaux) examinés en couche mince, on voit, peu de temps après avoir fait la préparation, les mouvements browniens des particules d'abord très vifs disparaître bientôt complètement, comme si l'on avait affaire à un milieu solide. Mais si l'on dérange légèrement le couvre-objet, on voit que ce n'est là qu'une apparence : les mouvements browniens produisent de nouveau un fourmillement général des granules ultramicroscopiques qui reprennent bientôt leur immobilité. O. Scarpa a signalé ce fait curieux en étudiant un échantillon d'acétate basique de fer en préparation mince éclairée par réflexion totale (1). Nous avions, de notre côté, observé le même phénomène sur certaines solutions d'hydroxyde ferrique colloïdal (fer Bravais récent chauffé à 100° pendant 20 heures) qui se présentent sous l'aspect d'un liquide visqueux jaune cannelle.

Mais ce phénomène qui paraît bien lié à des actions intergranulaires ne s'observe qu'exceptionnellement et on doit toujours se représenter que les particules très petites en sus-

(1) Scarpa, *Archivio di Fisiologia*, t. 2, p. 325; 1904.

pension dans un liquide sont animées de mouvements persistants. Dans l'étude que nous allons faire maintenant des propriétés générales des colloïdes, nous allons voir que les mouvements browniens interviennent pour rendre compte d'un certain nombre de ces propriétés.

CHAPITRE VI

LES COLLOIDES. EXPLICATION DE LEURS PROPRIÉTÉS PAR LEUR STRUCTURE

Liquides colloïdaux. — Nous avons eu déjà dans le chapitre précédent l'occasion de parler des hydrosols métalliques. Ces hydrosols sont un cas particulier d'une classe de liquides que l'on rencontre à chaque instant soit à l'état naturel, soit au cours des travaux chimiques : les solutions colloïdales ou mieux les liquides colloïdaux. L'étude des propriétés de ces substances qui forment, pour ainsi dire, presque exclusivement les tissus des êtres vivants, domine toute la chimie biologique, et c'est pour cette raison en particulier qu'ils ont été l'objet d'un nombre considérable de travaux. Il ne faut pas oublier toutefois que ces liquides sont intéressants à d'autres points de vue encore, et que des phénomènes en apparence très divers, tels que ceux de teinture, de colmatage des eaux, etc., ainsi que certaines précipitations chimiques, sont en relation avec l'état colloïdal. Nous ne pouvons songer ici à faire une étude d'ensemble des colloïdes en général ; nous ne nous occuperons que des liquides colloïdaux et spécialement des liquides aqueux ou hydrosols (1). Parmi

(1) Graham a appelé hydrosols les liquides colloïdaux dans lesquels le

ceux-ci nous choisirons les plus simples, et nous nous en occuperons surtout pour rechercher comment à la structure ultramicroscopique de ces liquides peuvent être rattachées leurs propriétés essentielles.

Un liquide colloïdal se compose, comme une solution ordinaire, d'un liquide jouant le rôle de solvant et d'un corps qui y paraît dissous ; il se différencie d'une solution véritable parce qu'il possède d'une manière plus ou moins nette un certain nombre de propriétés dont l'ensemble est caractéristique. Rappelons ces caractères qui ont été pour la plupart indiqués par Graham dans le travail fondamental où il a le premier défini « l'état colloïdal de la matière » et qui a été le point de départ de tous les travaux sur cette importante question.

1° Un liquide colloïdal *diffuse* très lentement, c'est-à-dire que si l'on place au-dessus une couche du solvant pur, le mélange ne se fait qu'avec une extrême lenteur ;

2° Un liquide colloïdal ne traverse pas les membranes *dialysantes* qui sont perméables aux solutions véritables. C'est cette propriété qui a permis à Graham de séparer, au moins en grande partie, les matières colloïdes en solution des substances « cristalloïdes » vraiment dissoutes, qui peuvent se trouver en mélange avec elles ;

3° Un liquide colloïdal ne présente qu'une *pression osmotique* très faible, et corrélativement son point de congélation, son point d'ébullition diffèrent peu des températures relatives au solvant pur ;

4° Un liquide colloïdal dialysé présente une conductibilité électrique faible : la matière qui y est contenue n'est pas élec-

« solvant » est l'eau. On peut avoir de même des alcoosols, des éthérosols, etc. (Graham, *Ph. Tr.* p. 183 ; 1861).

trolysée à la façon d'un sel par exemple, mais elle se transporte tout entière vers un pôle ou vers l'autre (*transport électrique*) ;

5° Sous certaines influences, telles que l'addition d'électrolytes en proportions convenables, ou, comme on l'a indiqué depuis quelques années, sous l'action du rayonnement des corps radioactifs, un liquide colloïdal présente le phénomène de la *coagulation*, le colloïde se séparant du solvant ;

6° Un liquide colloïdal se distingue encore d'une solution vraie par les propriétés chimiques singulières qu'il possède, et par le fait que souvent il se modifie avec le temps, qu'il évolue en quelque sorte.

Diffraction de la lumière par les liquides colloïdaux. — Si l'on examine un liquide possédant l'ensemble des propriétés qui précèdent, on trouve que ce liquide peut être transparent, c'est-à-dire que les objets qu'on regarde au travers apparaissent avec leur forme et leurs détails ; ce liquide peut d'ailleurs être soit coloré, soit incolore comme de l'eau ; mais si on le fait traverser par un faisceau de lumière intense, en se plaçant de préférence dans une chambre obscure, et en concentrant, par exemple, avec une lentille les rayons du soleil, on trouve presque sans exception que la trace du faisceau lumineux à l'intérieur du liquide est nettement visible, que le colloïde diffracte de la lumière dans toutes les directions, avec beaucoup plus d'intensité que ne le font en général les solutions véritables.

De plus, la lumière ainsi diffractée est polarisée rectilignement d'une façon partielle, les vibrations qui l'emportent étant perpendiculaires au plan de diffraction (qui contient à la fois le rayon incident et le rayon diffracté). Ce dernier

caractère suffit à distinguer la lumière émise par diffraction de la lumière émise par fluorescence (1).

Faraday qui le premier, semble-t-il, a préparé des hydrosols métalliques, comme ceux dont nous avons parlé précédemment, avait insisté sur ce caractère qu'ils possèdent de diffracter de la lumière comme les verres colorés par l'or. Il n'avait pas hésité à en conclure que dans les deux cas on avait affaire à des corps hétérogènes renfermant en suspension des particules trop petites pour que le microscope lui permît de les apercevoir, et nous avons vu que l'expérience directe lui avait depuis donné raison. Il était donc naturel que divers physiciens ayant remarqué chez les liquides colloïdaux ce même caractère de diffracter la lumière aient été conduits à faire la même hypothèse et à admettre qu'ils étaient hétérogènes. C'est ce qu'a fait par exemple Bredig ; et la structure hétérogène de ces liquides avait été admise par un assez grand nombre de physiciens et de chimistes, notamment par Spring, avant la découverte de Siedentopf et Zsigmondy.

Mais ce n'était encore qu'une hypothèse ; nous avons vu, à propos des travaux de Spring, avec quelles difficultés on obtient de l'eau par exemple optiquement vide. Il est bien plus difficile encore d'obtenir une solution optiquement vide. Spring y est pourtant arrivé dans le cas des solutions de sels alcalins et alcalinoterreux. Mais d'autres solutions salines diffusent toujours de la lumière : il est vrai qu'on a des raisons sérieuses d'admettre qu'elles sont partiellement hydro-

(1) On confond souvent à tort dans le langage courant un liquide opalescent et un liquide fluorescent : on peut donc les distinguer en se servant d'un nicol. On sait d'ailleurs que la fluorescence consiste dans la production de rayons différant par leur longueur d'onde des rayons éclairants, et que la distinction peut être faite par conséquent en éclairant avec un faisceau monochromatique.

lysées et que les hydroxydes libres qu'elles contiennent sont à l'état colloïdal : aussi Spring n'hésitait-il pas à admettre que dans tous les cas la propriété de diffuser de la lumière caractérisait les solutions colloïdales et était un indice de leur structure hétérogène.

On pouvait cependant toujours se demander si les molécules d'une substance à l'état vraiment dissous n'avaient pas, elles aussi, la propriété de diffracter la lumière quand il s'agit de grosses molécules. Nous verrons plus loin (p. 140) qu'on a cherché à résoudre expérimentalement cette question. Aussi devait-on, avant l'invention de l'ultramicroscope, considérer que le problème n'était pas résolu d'une façon décisive. C'est alors que Siedentopf et Zsigmondy ont pu voir et compter les particules dans les hydrosols métalliques des métaux nobles. La netteté des observations empêchait de supposer que la diffusion de la lumière était due à des particules accidentelles, et Zsigmondy qui avait longtemps défendu la théorie opposée apporta lui-même ainsi l'argument décisif en faveur de la théorie de l'hétérogénéité (1).

Ce qui fait le grand intérêt de ces observations, c'est qu'elles peuvent être facilement étendues à un grand nombre de liquides colloïdaux. Nous citerons quelques exemples d'hydrosols où l'hétérogénéité s'observe sans difficulté, et nous choisirons des liquides colorés tels que les préparations qu'on en fait ont un aspect nettement différent de l'un à l'autre, tandis qu'avec la plupart des colloïdes on ne verrait à l'ultramicroscope que des grains sans coloration. Si l'on examine une solution de trisulfure d'arsenic, le champ est rempli par un nombre considé-

(1) Nous renverrons au livre de Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloïde*, Iéna, 1905, pour l'exposé des raisons qui avaient formé sa première conviction, et du détail des expériences qui l'ont amené à en changer et à entreprendre les premières recherches ultramicroscopiques.

rable de points brillants de couleur blanc-bleuâtre. Dans une solution de pentasulfure d'arsenic, les points sont légèrement verdâtres. Le bleu de Prusse donne des grains d'un beau rouge violacé. Il semble y avoir, dans ces cas, une relation entre la coloration de la lumière vue par transmission et celle de la lumière diffusée qui sont nettement différentes (1), sans que cette relation apparaisse avec évidence dans tous les cas et que l'on puisse affirmer que les deux colorations sont complémentaires. C'est ainsi qu'une solution de ferrocyanure de cuivre colloïdal qui est rouge brun par transmission donne des grains dont la coloration n'est pas bien marquée. Quand une solution est bien préparée, on peut dire que les grains sont remarquablement semblables les uns aux autres. Ils ne présentent plus, comme cela était si net dans le cas de l'argent de Bredig, par exemple, des colorations variant beaucoup de l'un à l'autre. Ces colorations semblent caractéristiques de la substance en suspension avec laquelle on ne peut pas, comme dans le cas de l'or colloïdal par exemple, obtenir des solutions de diverses couleurs.

Le cas présenté par les hydrosols métalliques est en effet particulier. Il faut remarquer cependant, comme l'a fait tout récemment Zsigmondy, que les plus petites particules de ces hydrosols semblent bien elles aussi diffracter de la lumière dont la coloration semble caractéristique de la nature de la substance. Les solutions d'or à très fines particules diffractent de la lumière verte et sont rouges par transparence, celles d'argent diffractent de la lumière bleue et la lumière transmise est jaune. Ce n'est que pour des particules de volume

(1) C'est ce qu'on voit d'ailleurs parfois très bien sans microscope à la condition que les rayons diffusés n'aient pas à traverser une couche épaisse du liquide coloré.

plus considérable qu'interviennent des colorations différentes pour des particules de même nature, et probablement en rapport, comme nous l'avons dit déjà, avec la forme de ces objets.

Quand on passe d'un colloïde à un autre, non seulement les particules ultramicroscopiques peuvent apparaître avec des couleurs différentes, mais l'intensité des mouvements browniens varie beaucoup. Seulement, tandis que la couleur semble caractéristique pour un colloïde d'espèce déterminée, autre qu'un hydrosol métallique, les mouvements browniens varient d'un échantillon à l'autre en même temps que la grosseur des grains.

Liquides colloïdaux irrésolubles. — Les dimensions des grains varient en effet beaucoup d'une préparation à l'autre d'un même liquide colloïdal. On peut souvent, comme l'a fait Zsigmondy pour les hydrosols d'or, obtenir en changeant un peu les conditions de préparation, toute une série de liquides de plus en plus difficilement résolubles, allant depuis des sortes de suspensions grossières à grains presque microscopiques jusqu'à des liquides où les grains n'apparaissent qu'avec l'emploi de la lumière solaire la plus intense d'une belle journée d'été, et même jusqu'à d'autres liquides où le faisceau très faible de lumière diffusée ne se laisse plus résoudre avec aucune des sources lumineuses dont nous disposons. C'est le cas, par exemple, de certaines solutions d'or d'un beau rouge par transmission que l'on obtient parfois en réduisant le chlorure d'or additionné de carbonate de potassium par quelques gouttes d'une solution éthérée de phosphore à la température ordinaire (1).

(1) Il est très important, d'après Zsigmondy, d'employer une eau très

La série d'échantillons faisant une transition graduelle entre les colloïdes résolubles et irrésolubles qu'on obtient avec l'hydrosol d'or peut être aussi obtenue avec un grand nombre d'autres colloïdes, et pourrait probablement l'être avec tous ceux que l'on prépare artificiellement si l'on prenait pour cela des précautions convenables. Nous citerons comme exemple l'hydroxyde ferrique colloïdal qui, dans la plupart des échantillons de préparation récente, se montre irrésoluble et diffuse très peu de lumière, tandis que dans les liquides conservés longtemps ou chauffés pendant quelques heures, les particules grossissent, deviennent de plus en plus visibles et finissent par subir l'action de la pesanteur.

Ces caractères se retrouvent, comme on le verra dans un grand nombre de colloïdes organiques qui, le plus souvent, sont irrésolubles dans leur état naturel et peuvent être résolus quand on les modifie légèrement (par chauffage ou par dialyse, par exemple). Il ne faut pas être surpris du grand nombre de cas dans lesquels la résolution est impossible : il suffit de réfléchir que le cas des hydrosols métalliques où l'on a pu mettre en évidence des particules de quelques $\mu\mu$ est un cas très particulier et qu'il est actuellement impossible de chercher à voir des particules de même dimension dans le plus grand nombre des liquides colloïdaux. La matière en suspension a des propriétés optiques qui ne s'écartent plus autant en effet des propriétés du milieu ambiant, et il est bien évident que si l'identité de ces propriétés était complète, s'il n'y avait pas d'absorption ou de différence d'indice pour n'importe quelle couleur, aucun procédé optique ne permettrait de mettre en évidence l'hétérogénéité du liquide. Il suffit de rappeler les expériences bien connues de Christiansen.

pure et surtout bien débarrassée de toute trace de colloïde étranger pour obtenir ces hydrosols difficilement résolubles ou irrésolubles.

Les observations à l'ultramicroscope conduisent donc à cette conclusion que même les liquides irrésolubles dont les particules, conformément à la théorie de Lord Rayleigh, diffractent peu de lumière, seraient eux aussi résolus si l'on pouvait réaliser artificiellement une source de lumière d'un éclat supérieur à celui du soleil.

Si l'expérience, faite sur des liquides résolubles, vérifiait la théorie de Lord Rayleigh (p. 64), on pourrait, à ce qu'il nous semble, calculer la grandeur des particules (supposées toutes égales) contenues dans un liquide non résoluble en faisant des mesures photométriques de l'intensité de la lumière diffractée. Il suffirait d'utiliser des appareils analogues à ceux que l'on appelle des *néphélomètres* et qui permettent de comparer la lumière diffractée par divers liquides. De tels appareils, dont les chimistes se servent déjà parfois, peuvent souvent, dans un premier examen, remplacer l'ultramicroscope, et rendraient sans doute des services importants si l'on s'arrangeait de façon à avoir des résultats quantitatifs comparables entre eux.

Nous allons voir que les propriétés singulières qui ont fait distinguer à juste titre les liquides colloïdaux des solutions vraies doivent être en rapport avec la structure granulaire que nous sommes conduits à leur attribuer.

Diffusion des colloïdes. — La plupart des colloïdes diffusent, mais beaucoup plus lentement que les cristalloïdes. Si l'on met dans un tube un liquide colloïdal surmonté d'une couche du dissolvant pur (1), on voit peu à peu le mélange s'opérer, mais beaucoup plus lentement que si on avait fait

(1) Ou mieux du liquide intermicellaire extrait par filtration, comme on va le voir.

l'expérience avec une solution de sucre ou mieux encore de sel marin ou d'acide chlorhydrique. Il est difficile de citer des nombres caractérisant à ce point de vue les différents colloïdes, d'indiquer par exemple des valeurs du *coefficient de diffusion* (1), parce qu'elles varient d'un échantillon à l'autre d'un même colloïde.

Il est naturel d'expliquer la diffusion des particules colloïdales par l'existence des mouvements browniens, de même qu'on explique la diffusion des cristalloïdes par les mouvements moléculaires. Comme les mouvements browniens sont moins rapides que ces derniers, il ne faut pas s'étonner de voir les colloïdes diffuser lentement. Comme les mouvements browniens sont plus ou moins vifs dans les diverses solutions d'un même colloïde, il est naturel que divers échantillons aient des vitesses de diffusion inégales, et l'on peut même s'attendre à voir les vitesses les plus grandes dans ceux qui possèdent les particules les plus petites.

Il y a des cas où des liquides colloïdaux ne paraissent pas diffuser du tout. C'est ce qui arrive par exemple avec certaines solutions d'hydroxyde ferrique longtemps chauffées, que l'on pourrait au premier abord croire coagulées, parce qu'elles abandonnent peu à peu une petite quantité de liquide limpide qui surnage, alors que la diffusion tendrait à empêcher cette séparation. Précisément, ce sont ces liquides dans lesquels nous avons indiqué précédemment que les mouvements browniens ne sont pas persistants, et où les particules forment des assemblages cohérents tant qu'on n'agite pas le liquide.

(1) On appelle ainsi le quotient de la quantité de matière qui traverse pendant l'unité de temps dans la direction ox une section égale à l'unité de surface, divisée par le gradient $\frac{dc}{dx}$ de la concentration.

Dialyse et filtration. — Tandis que les solutions cristalloïdes traversent diverses membranes telles que le papier parchemin, la baudruche, etc., un liquide colloïdal ne les traverse pas. C'est pourquoi on peut *laver* un tel liquide et le purifier plus ou moins des cristalloïdes dissous qu'il contient en le dialysant, c'est-à-dire en le séparant par une de ces membranes d'une masse de solvant pur, d'eau distillée par exemple, que l'on renouvelle fréquemment.

Ce fait que les colloïdes ne traversent pas les membranes usuelles, se présente comme tout naturel quand il s'agit de colloïdes résolubles, et s'explique de la même manière pour les colloïdes irrésolubles auxquels nous attribuons la même structure. Pour les uns et les autres la membrane joue le rôle de filtre. Comme cela arrive pour une filtration ordinaire, sur papier ou sur porcelaine poreuse, ce filtre peut agir de deux manières : soit à la façon d'un tamis en retenant les particules assez grosses, soit en arrêtant des particules bien plus petites que les pores qui le traversent, et cela, en les attirant et les fixant sur les parois de ces canaux.

On peut utiliser cette propriété des membranes pour extraire d'un colloïde, par filtration sous pression, le liquide où flottent les particules, auquel nous réserverons, pour des raisons qu'on verra plus loin, le nom de liquide *intermicellaire*. Pour cette application, il serait difficile d'employer les membranes qui servent ordinairement à la dialyse. Malfitano a montré que l'on peut avantageusement utiliser un sac de collodion semblable à ceux dont on se sert en bactériologie (1). De tels sacs bien préparés (2) peuvent supporter sans se

(1) Malfitano, *C. R. Ac. Sc.*, t. 139, p. 1221 ; 1904.

(2) M. Malfitano prépare son collodion en imbibant d'alcool absolu 25 gr. de coton nitrique et complétant le volume à 1 litre avec de l'éther. Dans ce iquide préparé longtemps d'avance on plonge un tube à essais bien propre

rompre des pressions intérieures de quelques mètres d'eau.

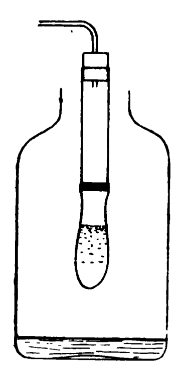


Fig. 11.

On les monte sur un tube de verre de même diamètre fermé à l'autre extrémité par un bouchon ; celui-ci est traversé par un tube par où s'exerce la pression. On peut enfin plonger tout cet appareil dans un flacon où l'on reçoit le liquide qui filtre : l'ensemble du dispositif est représenté par la figure 11.

Si l'on a introduit dans le sac un colloïde et qu'on exerce à l'intérieur une pression convenable, la filtration s'effectue peu à peu : le liquide qui passe est optiquement vide et ne renferme pas de particules, au moins au début de l'opération. Avec certain colloïdes, il peut arriver que, si l'opération dure très longtemps, il finisse par passer un peu de colloïde dans le liquide extérieur, mais à l'état très ténu et ne diffusant presque pas de lumière. Quant au sac, il contient un résidu très concentré, où les particules sont extrêmement abondantes.

Ces expériences de filtration présentent un très grand intérêt. Il ne faudrait pas croire en effet que le liquide intermicellaire est de l'eau à peu près pure. Il y a des cas très nombreux (nous en verrons tout à l'heure un exemple) où le colloïde n'est stable qu'en présence d'électrolytes assez abondants et où les particules flottent dans une solution déjà très

de façon à le recouvrir successivement de plusieurs couches de collodion. On doit laisser sécher complètement la première et plonger le tube dans l'eau quand la dernière commence à exsuder quelques gouttelettes de liquide. On retourne alors le sac comme un doigt de gant, on l'adapte à l'extrémité d'un tube ouvert de même diamètre sur lequel on le ficelle soigneusement avec interposition d'une bandelette de papier parchemin. On le remplit ensuite d'eau pure que l'on filtre sous pression pour laver le sac et l'essayer en même temps.

conductrice. Ces deux constituants du colloïde ne sont d'ailleurs pas indépendants, et pour bien connaître un colloïde il faut pouvoir bien dégager ces relations qui existent entre eux. On comprend donc l'intérêt qu'il y a à pouvoir isoler l'un des deux et étudier par exemple sa composition chimique. Cette étude est à peine ébauchée dans quelques cas, et c'est probablement à cela que nous devons l'état un peu rudimentaire de nos connaissances sur les colloïdes.

Pour qu'une semblable analyse fournisse des résultats d'une interprétation facile, il faut que la composition du liquide qui passe par filtration ne varie pas notablement pendant que l'opération se poursuit et que le liquide se concentre dans le sac. Or, des mesures montrent que la conductibilité électrique se maintient sensiblement constante au moins pendant un certain temps, et l'on peut admettre que pendant ce temps la composition du liquide ne varie pas et qu'elle est identique à celle du liquide intermicellaire.

Pression osmotique. — Un des caractères qu'on attribue souvent aux colloïdes est de n'avoir pas de pression osmotique sensible. En effet le point de congélation ou le point d'ébullition de ces liquides diffère peu de celui du solvant, et la différence pourrait s'expliquer par la présence d'électrolytes dans le liquide intermicellaire. J. Duclaux a réussi pourtant à mettre directement en évidence l'existence d'une pression osmotique dans certains hydrosols (1). Il a étudié notamment l'hydroxyde ferrique que l'on peut obtenir en solutions relativement concentrées. Même ces solutions concentrées ne possèdent pas une pression osmotique assez grande pour être facilement appréciable par la méthode

(1) J. Duclaux, *C. R.*, t. 140, p. 1544 ; 1905.

cryoscopique. Cette méthode est en effet moins sensible que la mesure directe de la pression osmotique, puisqu'à une pression osmotique de un mètre d'eau correspond un abaissement de congélation qui est inférieur à un centième de degré, et si on l'emploie de préférence dans le cas des solutions véritables, c'est qu'il est difficile d'obtenir une membrane semiperméable qui puisse résister aux pressions à mesurer. Au contraire, dans le cas d'un liquide colloïdal, le procédé de Malfitano fournit immédiatement une membrane « semi-perméable » (perméable pour le liquide intermicellaire) et suffisamment résistante.

On mettra donc dans le sac le liquide à étudier et autour le liquide intermicellaire provenant de la filtration : le niveau du liquide intérieur tend à monter ou à descendre et ne se maintient en équilibre que si le niveau est plus élevé à l'intérieur d'une certaine quantité que l'on mesure et d'où l'on déduit la pression cherchée : on pourra donc par exemple mettre au début de l'expérience le niveau intérieur trop haut et voir où il s'arrête en descendant, ou trop bas et voir où il s'arrête en montant (1).

Il est naturel de chercher à expliquer cette pression osmotique que l'expérience met ainsi en évidence dans quelques cas, comme on le fait pour la pression osmotique des solutions, c'est-à-dire d'en donner une explication cinétique. Les mouvements browniens des particules du colloïde joueraient

(1) On peut aussi, mais le procédé est moins satisfaisant, exercer au-dessus du colloïde une pression constante sous laquelle il filtre jusqu'à ce qu'il ait atteint un certain volume limite. Il faut d'ailleurs s'attendre à trouver entre ces diverses mesures des écarts qui doivent tenir pour une part au manque d'homogénéité du liquide, dû a la faible diffusion des particules. Il serait bon de brasser constamment le liquide du sac en y maintenant la pression atmosphérique et en faisant le vide à l'extérieur.

encore ici le rôle que jouent les mouvements moléculaires dans le cas des corps dissous. Il faut remarquer toutefois que si l'on change la concentration des particules dans le liquide (en diluant plus ou moins avec du liquide intermicellaire), on ne trouve pas, comme on le vérifie pour les solutions des corps qui ne sont pas des électrolytes, que la pression osmotique mesurée varie proportionnellement à la concentration. Dans une expérience de J. Duclaux, par exemple, la pression variait de 1 à 80 quand la concentration variait de 1 à 18. Pour d'*autres* solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique, Malfitano (1) indique que si on dilue, de façon à en rendre le volume cinq fois plus grand, un liquide dont la pression osmotique atteint 1 m. 50 d'eau, cette pression n'est plus mesurable. Les lois de variation de cette pression sont donc certainement très différentes de celles qu'on trouve pour les corps dissous, et cela ne doit pas tenir seulement à la difficulté de semblables mesures. La théorie cinétique semble encore ici devoir jouer un rôle important dans l'explication du phénomène, mais nos connaissances sur les mouvements browniens sont trop incomplètes pour qu'on puisse dire s'ils suffisent à rendre compte des faits observés.

Propriétés électriques des colloïdes et coagulation. — Les solutions ordinaires qui ne renferment que de petites quantités d'électrolytes présentent une faible conductibilité électrique. Aussi n'est-il pas étonnant que les liquides colloïdaux soient ordinairement peu conducteurs : leur conductibilité ne pourrait être un peu considérable que si la substance qui y est contenue à l'état de particules en suspension transportait une quantité d'électricité notable : ce n'est généralement

(1) Malfitano, *C. R.*, t. 142, p. 1418 ; 1906.

pas le cas et la conductibilité du liquide total s'écarte le plus souvent peu ou pas (1) de la conductibilité du liquide intermicellaire.

Cependant les particules sont affectées par le courant : on voit en effet le colloïde se déplacer dans le champ créé par deux électrodes plongées dans le liquide et c'est le phénomène du *transport électrique* (Picton et Linder, Coehn) que nous étudierons en détail au chapitre suivant. Bornons-nous à constater pour le moment que les liquides colloïdaux se divisent en deux classes : ceux dont les particules se transportent toujours vers l'anode, comme si elles portaient une charge négative (*liquides négatifs*), et la plupart des hydrosols sont dans ce cas ; et ceux dont les granules se transportent vers la cathode et sont par suite chargés positivement (*liquides positifs*). Les hydrosols d'or, d'argent, de platine, le sulfure d'arsenic, les ferrocyanures de cuivre ou de fer, etc., appartiennent au premier groupe. Le second comprend surtout parmi les hydrosols minéraux des solutions d'hydroxydes métalliques (de fer, par exemple) (2).

Ici une remarque s'impose : ces expériences de transport électrique ont conduit à admettre l'existence de charges dans

(1) Elle s'en écarte dans un sens ou dans l'autre. J. Duclaux opérant avec un liquide pauvre en électrolytes trouve que le colloïde est plus conducteur que le liquide intermicellaire (*C. R. Ac. Sc.*, t. 140, p. 1468 ; 1905) ; Malfitano (*idem,* t. 143, p. 172; 1906) retrouve ce résultat, mais obtient un résultat inverse pour des liquides plus riches en électrolytes.

(2) Il faut noter ici que divers colloïdes organiques paraissent se transporter avec une grande lenteur comme le glycocène ou même ne subir aucun déplacement appréciable (dans le temps pendant lequel l'expérience peut être poursuivie sans qu'on soit gêné par la diffusion des produits de l'electrolyse qui se dégagent au voisinage des électrodes). C'est ce qui arrive avec la gélatine, et aussi avec les globulines dissoutes dans une solution d'un sel neutre (Hardy). Hardy a beaucoup insisté récemment (*Journ. of Physiol.*, t. 33, pp. 252-337 ; 1905) sur de tels colloïdes « électriquement neutres ».

les particules. Mais le liquide, dans son ensemble, est électriquement neutre. Il faut donc qu'à côté des granules chargés que l'on voit, il existe des charges équivalentes de signe inverse dont le support n'apparaît pas. D'autre part, les expériences de filtration ont isolé du liquide total un liquide qui est aussi électriquement neutre (1). Il faut donc qu'on ait laissé dans le filtre non seulement les granules chargés, mais les charges qui les neutralisent. Il est naturel de supposer que la charge qui neutralise le granule est dans son voisinage immédiat. Nous appellerons donc *granule* la particule visible chargée d'électricité et nous conviendrons d'appeler *micelle* l'ensemble formé par le granule chargé et par ce qui le neutralise. C'est pourquoi nous avons déjà donné le nom de *liquide intermicellaire* au liquide électriquement neutre (comme les micelles) qu'on extrait par filtration.

Maintenant que nous avons défini les deux classes dans lesquelles les colloïdes se répartissent au point de vue du transport électrique, nous pouvons examiner le phénomène très général de la coagulation qui, comme nous le verrons, n'est pas indépendant des charges des granules.

La coagulation d'un liquide colloïdal, le passage d'un *sol* à l'état de *gel*, suivant l'expression de Graham, se produit comme on sait quand on ajoute à ce liquide des réactifs tels que des acides, des bases ou des sels. Il faut souvent, surtout quand le colloïde ne renferme pas beaucoup d'électrolytes dans son milieu intermicellaire, de très petites quantités de réactif pour produire ce phénomène. Il consiste toujours dans la précipitation plus ou moins lente de la matière en suspension, mais l'aspect du liquide coagulé varie beaucoup

(1) Il n'a pas été fait d'expériences précises à ce sujet, mais une charge considérable prise par le liquide, aurait sans doute été aperçue.

suivant les cas. Tantôt le précipité forme une poudre véritable qui vient tapisser le fond du vase ; d'autres fois, et c'est le cas le plus fréquent, il se forme des flocons qui grossissent et s'agglomèrent peu à peu ; tantôt encore, et cela se produit dans des liquides concentrés, le coagulum est une véritable gelée, qui occupe d'abord tout le volume primitif et qui se contracte peu à peu en exsudant du liquide intermicellaire.

Lorsqu'on examine à l'ultramicroscope les flocons constituant un coagulum, on y distingue un grand nombre de points brillants serrés les uns contre les autres, et l'idée qui se présente naturellement à l'esprit, c'est que ces flocons sont formés des particules elles-mêmes du colloïde, qui se sont rapprochées et forment maintenant un ensemble cohérent. C'est bien ainsi que les choses se passent dans certains cas. Il suffit pour s'en convaincre, d'observer la coagulation sous le microscope pendant qu'elle se fait. L'expérience est très facile avec les hydrosols métalliques tels que l'argent de Bredig, dont les grains sont particulièrement nets. Si l'on fait diffuser lentement dans une préparation de ce corps une petite quantité d'une solution d'alun, par exemple, on voit peu à peu à l'ultramicroscope l'aspect du liquide se modifier. Au lieu de points isolés absolument indépendants, on y voit des groupes, composés au début seulement de deux ou trois points qui sont évidemment solidaires les uns des autres. Si l'on attend quelque temps, le nombre des amas ainsi formés va en augmentant en même temps qu'il se forme des groupes composés d'éléments plus nombreux, ou des sortes de chapelets (1). Quand on observe avec un peu de patience, on peut

(1) Des aspects analogues ont été récemment décrits par V. Henri (*C. R. Soc. Biol.*, t. 60, p. 700 ; 1906) pour les grains *microscopiques* qui s'agglomèrent dans la coagulation du caoutchouc.

même saisir parfois directement l'instant où un grain de couleur déterminée vient se fixer sur un amas déjà formé dont il fera désormais partie.

Il faut bien insister sur ce point que (dans ce cas au moins) les granules ne sont pas collés les uns aux autres et ne se touchent pas. S'ils se touchaient, on ne pourrait évidemment pas les distinguer les uns des autres, une fois la coagulation produite. Non seulement, ils sont séparés par des distances *microscopiques*, mais ils possèdent au moins au début une certaine indépendance : dans les amas formés d'un petit nombre de grains, dans les chapelets par exemple, les mouvements browniens qui persistent encore, ne sont pas identiques pour les différents grains. C'est sans doute à cette structure qu'il faut rattacher l'aspect des flocons spongieux sous lequel le coagulum se présente le plus souvent.

Hardy a attiré l'attention sur les rapports qui existent entre les conditions qui déterminent la coagulation et le signe des granules. Il a tout d'abord été conduit par ses expériences à admettre que la coagulation se produisait quand les granules étaient déchargés. Parmi ces expériences, nous citerons (1) celles où la coagulation se produit sans qu'on ajoute, semble-t-il, au colloïde aucun réactif chimique, mais simplement sous l'influence du rayonnement du radium. Il a trouvé en effet qu'on pouvait en quelques minutes, coaguler une goutte d'un colloïde négatif organique (alcaliglobuline du sérum de bœuf) en le plaçant dans le rayonnement de 50 centigrammes de bromure de radium pur, tandis qu'un colloïde de signe inverse (globuline acide du même sérum), n'est pas coagulé et paraît même devenir plus limpide. Il remarque que dans ces conditions la coagulation du liquide négatif se produit

(1) Hardy, *Journal of Physiology*, t. 29, p. XXIX ; 1903.

sous l'influence des rayons α chargés positivement, c'est-à-dire de rayons dont la charge est inverse de celle du colloïde. En effet, cette coagulation ne se produit plus si l'on interpose deux feuilles de mica mince (qui laissent passer les rayons β) entre les corps radioactifs et la solution (1).

Une expérience complémentaire a été faite par V. Henri et A. Mayer (2). Ils ont enfermé le bromure du radium dans un tube de verre mince, qui laisse passer les rayons β chargés négativement et non les rayons α. En soumettant divers colloïdes à l'action de ces rayons, ils ont coagulé après plusieurs jours les colloïdes positifs employés (hydroxyde ferrique, rouge de Magdala, violet de méthyle), tandis que des colloïdes négatifs (argent, ferrocyanure de cuivre, bleu d'aniline) sont restés intacts. Ici encore la coagulation est déterminée par des rayons portant des charges de signe inverse à celle du colloïde, mais l'action des rayons β est plus lente que celle des rayons α, ce qu'on peut expliquer par ce qu'ils sont moins absorbés.

L'influence du signe de la charge des granules se manifeste encore dans la coagulation par des électrolytes. Il résulte des expériences de Hardy et d'autres auteurs que pour comprendre l'action coagulante de ces corps, il faut considérer les ions en lesquels ils se dissocient et dont l'importance, dans le phénomène considéré, paraît être généralement inégale. On peut tirer du résultat de ces expériences des règles qualitatives qui permettent de prévoir le plus souvent, si tel ou tel électrolyte coagulera plus ou moins facilement tel

(1) M. Hardy croit qu'il est invraisemblable que l'émanation joue un rôle dans cette coagulation : cela mériterait certainement d'être directement étudié.

(2) V. Henri et A. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, t. 55, p. 229, 13 février 1904 et t. 56, p. 33, 2 juillet 1904.

ou tel colloïde. Nous citerons ces règles d'après la forme très simple que leur a donnée Perrin (1).

Examinons d'abord les acides et les bases : les acides coagulent facilement les colloïdes négatifs ; les bases, au contraire, les colloïdes positifs. Tout se passe comme si dans ces corps les ions actifs étaient les ions H positif et OH négatif, et que ces ions coagulent les colloïdes de signe opposé. Si l'on examine maintenant les sels, on trouve que « ce qui intervient dans un sel pour coaguler un colloïde, ce sont les ions de signe opposé à celui du colloïde ; de plus, parmi les ions de ce signe, les monovalents coagulent bien moins aisément que les divalents, eux-mêmes bien moins actifs que les trivalents ou tétravalents ».

Si l'on veut coaguler un liquide négatif par un azotate par exemple, il faudra des quantités bien moindres d'azotate de baryum que d'azotate de potassium ; s'il s'agit au contraire d'un liquide colloïdal positif, ce sera la valence du radical acide qui interviendra, et un sulfate coagulera en beaucoup plus petite quantité qu'un azotate.

De même que les divers ions des électrolytes peuvent agir pour coaguler certains colloïdes, ils peuvent aussi rendre plus stables des colloïdes différents. La règle la plus précise qu'on ait pu formuler à cet égard est que « la présence d'ions H + stabilise les colloïdes positifs ; la présence d'ions OH — stabilise les colloïdes négatifs ».

Quelle est la raison des règles que nous venons d'énoncer ? Pourquoi les ions des électrolytes peuvent-ils stabiliser ou coaguler les liquides colloïdaux ? Se fondant sur des expériences de transport électrique dans lesquelles il a vu le colloïde se mouvoir très lentement ou cesser de se mouvoir

(1) Perrin, *Journ. de Chimie physique*, t. 3, p. 76; 1905.

quand on lui ajoute une dose de réactif presque exactement coagulante, ou même le coagulum formé par addition d'un excès de réactif se transporter en sens inverse des granules, Hardy pense que les ions interviennent dans la coagulation en déchargeant les granules et que le phénomène se produit lorsque leur charge électrique est nulle. J. Perrin ne croit pas que la coagulation se produise toujours au point exact de neutralité électrique ; mais il confirme les vues de Hardy par des expériences d'une autre nature. Il montre que si l'on met une solution d'électrolytes au voisinage d'une grande paroi, l'électrisation de cette paroi qui en résulte varie avec la composition du liquide. Elle varie dans le même sens que l'électrisation des granules d'après Hardy, lorsqu'on modifie par addition de réactifs la composition du liquide intermicellaire. Ainsi le phénomène de la coagulation se trouve rapproché du phénomène d'électrisation de contact. Nous aurons l'occasion de revenir, dans le chapitre suivant, sur ce rapprochement ; nous pouvons remarquer dès à présent que son intérêt ne serait pas diminué s'il était démontré que la théorie de la stabilité des colloïdes, théorie purement physique, basée sur les phénomènes électrocapillaires, telle que la formule J. Perrin, est incomplète.

La charge électrique des granules joue un rôle essentiel dans les phénomènes de coagulation dont nous venons de nous occuper. Elle permet aussi de s'expliquer ce qui se passe quand on mélange deux colloïdes de signe opposé. Il peut alors se produire une coagulation : c'est ce qui arrive quand le mélange est fait dans certaines proportions. Lorsque l'on met au contraire un excès de l'un des colloïdes, la précipitation n'a pas lieu, ou même si le précipité vient de se former, il peut se redissoudre, et il se forme un colloïde complexe dont les granules ont le signe de celui des deux compo-

sants qu'on a ajouté en excès (1). L'étude ultramicroscopique de ces colloïdes complexes est encore peu avancée. Citons seulement les expériences de Raehlmann (2) d'après lequel la lumière diffractée par les granules complexes différerait nettement dans certains cas par sa couleur de celle que fournissent les granules composants (bleu de Prusse et jaune de naphtol). Neisser et Friedemann considèrent cette association de granules comme une sorte d'enrobement (*Umhüllung*) des particules d'une sorte par celles de l'autre.

Propriétés chimiques des colloïdes en rapport avec leur structure. — La découverte de la structure granulaire de certains hydrosols et d'une façon générale l'hypothèse de la structure granulaire des colloïdes sont venues éclairer d'un jour nouveau la question des propriétés chimiques des liquides colloïdaux.

Les chimistes qui étudiaient les liquides colloïdaux comme des solutions véritables n'avaient pas manqué d'être frappés de voir combien leurs réactions différaient de celles auxquelles on pouvait s'attendre d'après la nature des éléments qui s'y trouvent.

En premier lieu, les réactions employées en chimie analytique (précipitation ou coloration) ne donnent pas du tout avec ces liquides les résultats ordinaires. C'est ainsi par exemple qu'un colloïde peut renfermer beaucoup de chlore sans que le nitrate d'argent en indique la présence. On comprend qu'il doive en être ainsi puisque les réactifs chimiques

(1) V. Henri, Lalou, Mayer et Stodel, *C. R. Soc. Biol.*, t. 55, p. 1671 ; déc. 1903 ; Biltz, *Berichte d. d. Chem. Gesell.*, t. 37, p. 1095 ; 1904 ; Neisser et Friedemann, *Münch. med. Woch.*, n° 11, 1904.

(2) Raehlmann, *Ber. d. d. physik. Gesell.*, t. 5, p. 330, 1905, et *Ophtalm. Klinik*, n° 16, 1903.

décèlent les ions ou les corps vraiment dissous dans les liquides, et que dans les liquides colloïdaux la substance à rechercher peut se trouver dans les granules ou être liée aux granules. S'il s'était trouvé que la lumière à laquelle notre œil est sensible ait une longueur d'onde cent fois plus courte que les rayons visibles, les liquides colloïdaux nous paraîtraient tout à fait troubles, et il ne serait pas venu à l'idée d'un chimiste de rechercher dans un tel mélange la formation d'un précipité. Si la réaction intéresse les granules, ceux-ci pourront se trouver modifiés, leur grosseur et leurs propriétés optiques pourront varier plus ou moins, mais cette variation ne peut souvent pas apparaître quand on se borne à un simple examen à l'œil nu. Les chimistes ont eu quelque ennui, semble-t-il, à ne pas retrouver régulièrement dans le cas des colloïdes les caractères analytiques auxquels ils sont habitués. Ils y ont vu parfois une preuve que les éléments ainsi « dissimulés » sont entrés nécessairement dans une combinaison chimique et c'est une des raisons pour lesquelles ils ont été conduits à parler quelquefois des « molécules complexes » des colloïdes.

En second lieu, les liquides colloïdaux produisent parfois des actions catalytiques remarquables, et deux liquides de même composition chimique peuvent se comporter à ce point de vue de façon toute différente. Il suffit de rappeler les travaux de Bredig et de ses élèves sur les hydrosols des métaux nobles et spécialement du platine, qui peuvent, par exemple, ajoutés en petite quantité à l'eau oxygénée, la décomposer. Suivant la grosseur des grains contenus dans le liquide colloïdal, suivant aussi qu'on les a plus ou moins modifiés par l'addition de divers réactifs, cette action catalytique est plus ou moins intense : le liquide colloïdal joue un rôle qui rappelle celui d'un ferment plus ou moins actif ;

aussi Bredig intitule-t-il le livre où il étudie les propriétés de ces hydrosols métalliques et spécialement la catalyse de l'eau oxygénée par le platine colloïdal, « les ferments inorganiques ».

Dans ces réactions encore, la structure hétérogène du liquide colloïdal joue un rôle essentiel ; le platine dans l'hydrosol de Bredig se comporte, mais avec plus d'activité, comme le ferait le métal lui-même à l'état très divisé, à l'état de mousse de platine par exemple. Si l'hydrosol est particulièrement actif, c'est que relativement à sa masse la matière en suspension dans le liquide présente une surface considérable : il est bon d'insister sur cette propriété que possèdent les granules colloïdaux de présenter une énorme surface, car c'est certainement grâce à elle que les échanges entre les granules et le liquide qui les baigne sont si rapides, et semblent s'écarter tout à fait des réactions qu'on obtiendrait avec les mêmes corps pris en masse compacte. Prenons comme exemple les solutions colloïdales d'or qu'on a étudiées à l'ultramicroscope, et supposons qu'on ait affaire à des particules assimilables à des cubes de 10 $\mu\mu$ de côté. Un gramme d'or à cet état présente une surface libre d'environ 30 mètres carrés, tandis qu'à l'état de feuilles d'or ordinaire comme on les obtient par battage (70 $\mu\mu$ d'épaisseur par exemple), la surface ne serait que de 1,40 mètre carré environ et que ce même gramme d'or à l'état de cube d'or massif aurait une surface presque 20000 fois plus petite encore (soit 0 cm^2, 81). On comprend qu'avec cette énorme surface les métaux en suspension dans un liquide colloïdal puissent présenter très nettement des propriétés chimiques qui ne pourraient être aperçues si on les employait à l'état compact, et qui seraient moins nettes si on les prenait à l'état de poudre même très divisée. On sait que les métaux à l'état pulvérulent, le nickel

réduit par exemple, interviennent maintenant depuis les travaux de Sabatier et Senderens dans des réactions importantes de chimie organique. Il est permis d'espérer que les *sols* que l'on sait aujourd'hui préparer avec presque tous les métaux (voir p. 92) pourront eux aussi être utilisés dans ces réactions.

Composition chimique des micelles et du liquide intermicellaire. — Origine probable de la charge des granules. — Un liquide colloïdal étant un mélange hétérogène, on comprend que sa composition globale puisse être très compliquée, puisqu'elle dépend à la fois de la composition du liquide intermicellaire et de celle des micelles qui s'y trouvent. Il est donc nécessaire de connaître à la fois l'une et l'autre. Cette nécessité a été bien mise en évidence par J. Duclaux qui est arrivé dans un cas particulier (ferrocyanure de cuivre colloïdal) à étudier par une méthode indirecte la composition du liquide intermicellaire sans le séparer des micelles (1). Mais la méthode de filtration permet maintenant de faire la séparation du liquide intermicellaire, ce qui donne des renseignements beaucoup plus directs sur sa composition.

(1) J. Duclaux, *Thèse de doctorat*, Paris, 1904. La méthode de mesure employée est une méthode de conductibilité électrique. On ajoute à une solution de ferrocyanure de potassium une quantité de chlorure de cuivre insuffisante pour former un précipité : on obtient un liquide brun colloïdal dont les granules sont formés de ferrocyanure de cuivre et de ferrocyanure de potassium. On admet, ce qui paraît justifié par d'autres expériences, que le liquide intermicellaire contient tout le chlorure de potassium formé dans la réaction. Il contient de plus une certaine partie du ferrocyanure de potassium en excès : On détermine celle-ci en comparant la conductibilité du liquide colloïdal supposée due tout entière au liquide intermicellaire à celles de mélanges en proportion connue de chlorure et de ferrocyanure de potassium.

Nous donnerons comme exemple les résultats obtenus dans l'étude de l'hydroxyde ferrique par Malfitano (1), avec un hydrosol préparé en chauffant à 100° une solution de chlorure ferrique à 50/00, et lavant plus ou moins sur le filtre de collodion le colloïde obtenu, selon la concentration qu'on se propose de donner au liquide intermicellaire. Le colloïde ainsi préparé étant dans un certain état, si on en extrait le liquide intermicellaire, on trouve que celui-ci ne renferme pas de fer et qu'il consiste simplement en une solution d'acide chlorhydrique ; on dose d'une part le chlore qui y est contenu, et, d'autre part, dans le colloïde entier, le chlore total et le fer total. On trouve qu'il y a plus de chlore dans ce liquide total qu'il n'y en aurait dans le liquide intermicellaire si on pouvait extraire celui-ci en entier ; il y a donc une partie du chlore qui doit être attribuée aux micelles. Malfitano admet qu'elle est à l'état d'acide chlorhydrique (d'où le nom de colloïde hydrochloroferrique qu'il donne au liquide étudié). On peut en diluant avec de l'eau distillée augmenter la masse du liquide : on trouve alors que le liquide intermicellaire soustrait aux micelles une partie de leur chlore. Inversement si on enrichit le liquide intermicellaire en acide chlorhydrique, les micelles enlèvent au liquide une partie du chlore ajouté.

On trouve ainsi, comme dans les expériences de J. Duclaux, qu'un même corps est à la fois surajouté au solvant pour former le liquide intermicellaire, et dans les micelles au corps qui en constitue la partie fondamentale Ce corps surajouté se partage entre les deux : il s'établit un équilibre que la dilution ou l'addition d'un excès de ce corps modifie d'une façon continue. L'équilibre définitif ne s'établit en toute rigueur que lentement ; mais on obtient très rapidement un état qui en

(1) Malfitano, *C. R. Ac. Sc.* t. 142, p. 1277 ; 1906.

diffère très peu, après quoi le colloïde évolue avec une extrême lenteur.

Les variations continues dans la composition des micelles sont accompagnées par des changements dans la grosseur des granules. Les hydrosols d'hydroxyde ferrique dont les micelles sont riches en chlore, sont presque optiquement vides et leurs granules sont très petits. A mesure que la teneur des micelles en chlore diminue, les granules grossissent, la diffusion de la lumière s'accentue et on finit par obtenir des liquides troubles renfermant des particules microscopiques.

Comment peut-on relier ces faits que fournit l'analyse chimique aux propriétés électriques des granules ? Dans cet exemple de l'hydrosol d'hydroxyde ferrique, la micelle contient de l'hydroxyde et en outre du chlore à l'état d'acide chlorhydrique (ou de chlorure ferrique) (1). D'autre part, la partie visible de la micelle est un granule qui se comporte comme un corps chargé (ici positivement) sur la composition exacte duquel nous ne sommes pas fixés, car ce que nous savons analyser, ce n'est pas le granule, mais la micelle qui est plus compliquée. Il est naturel de penser que le corps fondamental insoluble du colloïde est tout entier dans les granules. Quant à l'électrolyte soluble surajouté dans la micelle, il doit être au moins en partie ionisé, et l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est qu'un certain nombre

(1) Nous avons exposé les expériences de Malfitano en admettant avec lui que c'est HCl qui est fixé sur l'hydroxyde ; mais il paraît difficile de démontrer rigoureusement que ce n'est pas du chlorure ferrique. En fait, Malfitano admet que dans certaines préparations où le liquide intermicellaire renferme du chlorure ferrique, les micelles en renferment aussi. De même, dans le colloïde d'acide stannique de Van Bemmelen, stable en milieu alcalin, il est difficile de savoir exactement si le corps fixé sur SnO^2 est de l'alcali ou un stannate alcalin.

d'ions d'un signe déterminé se sont fixés sur le granule et lui ont donné leur charge, les ions correspondants de signe inverse fournissant les charges qui doivent neutraliser la micelle. Le liquide intermicellaire doit contenir les mêmes ions à l'état libre et il peut s'établir des échanges entre les ions de ce liquide et de la micelle. Par exemple, dans le cas de l'hydroxyde ferrique, les charges neutralisantes sont fournies par des ions Cl négatifs, les ions positifs (H ou Fe) étant fixés sur les granules. Dans le cas du ferrocyanure de cuivre, les micelles renferment par exemple du ferrocyanure de potassium ; on admettra que le granule est chargé par des ions négatifs $FeCy^6$ et qu'autour se trouvent des ions positifs K qui les neutralisent.

On peut donc expliquer à la fois la charge électrique des granules et la composition chimique complexe et variable de la micelle par cette fixation d'ions sur les granules. Il resterait à savoir pourquoi cette fixation a lieu, et pourquoi il y a un rapport entre le nombre des ions fixés et le nombre des ions de même nature qui restent libres dans le milieu intermicellaire. La solution de ce problème peut être ramenée à celle du problème qui est à la fois d'ordre physique et chimique (1) de l'électrisation par contact, car l'électrisation de contact elle-même peut être envisagée comme le résultat de la fixation sur la paroi solide de certains ions existant dans le liquide, tandis que d'autres ions de signe inverse qui en sont voisins neutralisent l'ensemble. Seulement on peut étudier par un même procédé dans tous les cas l'électrisation d'une paroi au contact d'une solution aqueuse d'un électrolyte quelconque. Nous n'avons parlé au contraire jusqu'ici que de l'électrisation des granules des colloïdes de synthèse en présence

(1) J. Perrin, *Journal de Ch. Ph.*, t. 3, p. 110; 1905.

d'un liquide contenant un électrolyte qui n'est pas sans relation chimique avec eux. Tantôt c'est l'un des sels qui ont fourni le granule par double décomposition, tantôt c'est un acide ou une base capable de réagir sur le granule pour former avec lui un sel dissociable (1). Nous sommes donc conduits maintenant à rechercher ce qui arrive quand on met les granules d'un colloïde déjà formés en présence d'ions autres que ceux des électrolytes qui ont servi à le préparer.

Changements de composition des micelles par addition d'électrolyte. — Composition chimique du coagulum. — Si l'on fait cette expérience, si l'on ajoute un électrolyte quelconque à un colloïde déjà formé, il y a généralement coagulation. Il semble même qu'un colloïde préparé chimiquement ne soit stable que si le liquide intermicellaire renferme des ions ayant certaines relations chimiques avec les radicaux qui entrent dans la constitution même du granule.

Mais on peut ajouter à un colloïde un électrolyte en proportions assez faibles pour qu'on ne voie pas de coagulation se produire. La question est de savoir si dans ces conditions il y a eu des réactions entre la micelle et le liquide. Les expériences qui pourraient y répondre manquent encore complètement. J. Duclaux a seulement observé par la méthode des conductibilités électriques, que si l'on ajoute à du ferrocyanure de cuivre colloïdal des solutions, il est vrai très diluées, de NaCl, NO^3K, SO^4K^2, les micelles ne paraissent pas fixer une

(1) Dans le premier cas, l'ion qui donne sa charge au granule est un radical commun au corps insoluble et à l'électrolyte soluble ; dans le second, comme nous l'avons déjà fait remarquer, il est impossible de décider exactement si la charge est due à l'ion H ou OH ou à l'ion de même signe qui peut résulter de la réaction de l'acide ou de la base sur la partie insoluble du granule, ce qui ramènerait au cas précédent.

proportion considérable de ces sels. Les expériences directes par filtration sont encore indiquées ici, et pourraient être faites sans doute avec des solutions salines plus concentrées sans que la coagulation se produise.

C'est précisément ce qui se passe pendant la coagulation qui rend très vraisemblable la réaction entre les micelles et le réactif lorsque la coagulation n'est pas encore produite. Lorsqu'elle a lieu en effet, la composition du coagulum peut être déduite de l'analyse du liquide qui le surmonte. On trouve que ce coagulum contient une partie du réactif ajouté au colloïde. D'une façon plus précise, il contient le radical de l'électrolyte employé qui est de signe opposé à celui qu'avaient les granules, et le résultat de l'analyse est le même que s'il s'était simplement substitué à un radical de même signe qui faisait partie de la micelle.

Par exemple, si on précipite, comme l'a fait J. Duclaux, le ferrocyanure de cuivre colloïdal par un sel d'un métal divalent (Ba), on trouve que le coagulum a absorbé du baryum, et il a cédé en proportion équivalente du potassium qui faisait partie de la micelle : c'est une véritable substitution. Déjà Picton et Linder avaient montré que si l'on précipite le sulfure d'arsenic par un sel d'un métal quelconque, le coagulum qui se forme entraîne toujours une partie de ce métal qu'on ne peut extraire par des lavages même à l'eau bouillante ; tandis que le radical acide du sel n'est pas absorbé et que le liquide d'abord neutre devient acide. Nous avions vu le rôle important joué dans la coagulation par l'ion de l'électrolyte précipitant qui a un signe opposé à celui du granule. Nous apprenons ici quelque chose de plus ; l'existence d'une réaction chimique qui fait intervenir cet ion dans la composition de la micelle. Mais nous avons vu encore que la coagulation se produisait lorsque la charge des granules devenait

nulle ou très petite. Cela permet de préciser les renseignements fournis par l'analyse chimique : on est conduit à admettre en effet, que les ions introduits dans la micelle sont venus se combiner avec ceux qui, portant une charge de signe contraire, étaient fixés sur le granule. En somme, l'abaissement de la charge des granules serait dû à une moindre *dissociation* de l'électrolyte contenu dans la micelle. Pour préciser reprenons l'un des exemples précédents : dans la micelle de ferrocyanure de cuivre dont le granule est chargé par des ions Fe Cy^6 que neutralisent, par exemple, des ions K, l'introduction d'un sel de baryum dans le liquide a pour résultat la combinaison de baryum avec le ferrocyanogène dans le granule, tandis qu'une quantité équivalente de potassium n'est plus retenue dans la micelle.

Il est probable que lorsqu'on ajoute peu à peu l'électrolyte cette réaction chimique qui accompagne la coagulation commence déjà à s'accomplir avant qu'elle ait lieu, et que la charge des granules diminue ensuite progressivement jusqu'au moment où elle se produit.

Si maintenant on prend un coagulum déjà formé, et qu'on le lave ou bien qu'on le traite par un nouveau réactif, on trouve encore qu'une certaine partie de ce réactif est fixée. Il peut encore se produire une substitution : par exemple, si du sulfure d'arsenic a été précipité par du chlorure de baryum, et a par conséquent retenu du baryum, on peut en le lavant avec du chlorure d'ammonium mettre le baryum en liberté dans le liquide en lui substituant le radical ammonium (Picton et Linder).

On emploie quelquefois le nom de composés d'adsorption pour désigner les complexes qui sont ainsi formés lorsqu'on ajoute un réactif à un coagulum. Van Bemmelen, Biltz, par exemple, ont cherché dans plusieurs cas en quelle quantité un

réactif ajouté était « adsorbé ». Ils ont constaté que la quantité qui s'en fixait croissait avec la concentration du liquide surnageant, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. Il y a encore ici un équilibre qui s'établit entre un liquide et un composé d'adsorption dont la composition à aucun moment n'est simple (1). La formation de ces composés d'adsorption d'après ce qu'on vient de voir ne paraît pas différer essentiellement des réactions chimiques ordinaires. L'absence de proportions définies et la variation de la quantité adsorbée avec la concentration n'ont pas lieu de surprendre puisqu'il s'agit de réactions limitées par un partage entre le coagulum et le liquide et que d'autre part, ces réactions n'intéressent qu'une partie du coagulum qui peut être une faible fraction de sa masse totale.

Suspensions. Colloïdes. Solutions. — Nous venons d'examiner les propriétés physiques et chimiques des colloïdes et nous avons cherché à les rattacher à la structure granulaire. Une solution colloïdale nous apparaît discontinue comme l'est une suspension obtenue en plongeant une poudre très fine dans un liquide où elle ne se dissout pas, et il n'y a à vrai dire aucune limite nette entre les solutions colloïdales et les suspensions grossières puisqu'on peut trouver tous les intermédiaires entre des liquides auxquels on donnerait sans hésitation l'un ou l'autre nom. Les unes et les autres sont d'ailleurs précipitables de la même manière par l'action

(1) On donne aussi le nom d'adsoption à l'entraînement des granules d'un liquide colloïdal par un *gel* de nature différente (et par suite d'un bain de teinture colloïdal par une fibre textile). La loi qui régit la quantité de colloïde « adsorbé » est analogue à celle qui règle l'adsorption d'un électrolyte. Ce phénomène est certainement accompagné d'échanges d'électrolytes entre le coagulum et le liquide colloïdal surnageant. Ces échanges n'ont pas été étudiés.

des électrolytes. Il n'y a, d'autre part, aucune propriété physique qui permette d'établir une barrière entre ces deux classes de liquides. La seule distinction qu'on puisse établir entre les suspensions et certains colloïdes est plutôt d'ordre chimique : lorsqu'il y a, comme dans certains colloïdes de synthèse que nous avons étudiés précédemment, une relation chimique entre la substance même du granule et le liquide intermicellaire, on peut modifier la grosseur des granules d'une façon continue, soit dans un sens, soit dans l'autre. Cette opération ne paraît pas possible avec une suspension. Il y a, il est vrai, des liquides colloïdaux avec lesquels on peut modifier dans un seul sens la grosseur des granules, tels sont les hydrosols métalliques que l'on peut rendre à volonté de plus en plus troubles et diffusants sans qu'on sache actuellement au moins faire l'opération inverse (1). Toutefois Zsigmondy les considère comme nettement différents des suspensions en ce qu'une poudre en suspension après avoir été précipitée par un électroyte, puis lavée peut être remise en suspension, ce qui n'est pas possible avec les particules d'un hydrosol métallique.

Comparons maintenant les liquides colloïdaux aux solutions véritables. Il semble qu'ici encore on peut établir un passage continu de l'une des sortes de liquides à l'autre. Il ne paraît pas en effet qu'il y ait un nombre minimum de molécules nécessaires à l'existence d'un granule. Une véritable solution, celle d'un corps non électrolysable par exemple, est à vrai dire discontinue, et apparaîtrait comme telle si nos moyens d'investigation étaient suffisants et permettaient de distinguer les molécules des corps dissous. Certains faits justifient cette

(1) Il est à remarquer que dans ce cas l'analyse chimique ne nous renseigne pas sur la nature des ions présents dans la micelle.

manière de voir : 1° une suspension grossière dépose et un liquide colloïdal de grains suffisamment gros se concentre aussi à la partie inférieure. Si au lieu de faire intervenir la pesanteur, on fait intervenir une force beaucoup plus considérable, la force centrifuge qui se développe lorsqu'on met les liquides dans un appareil animé d'un mouvement de rotation rapide, cette concentration des particules dans certaines parties du vase qui renferme le liquide devient rapide et facile à obtenir (1). Mais si l'on met dans un centrifugeur des solutions véritables (iodure de potassium, sulfocyanate de potassium, saccharose) de façon à faire intervenir une action plusieurs centaines de fois plus intense que la pesanteur, on trouve que ces solutions se concentrent dans les couches périphériques (2). 2° D'après Lobry de Bruyn et Wolff (3), des solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé diffusent comme les liquides colloïdaux de la lumière partiellement polarisée. D'après eux, la diffusion de la lumière pourrait se produire sur les molécules elles-mêmes ; c'est d'ailleurs l'hypothèse que fait aussi Lord Rayleigh lorsqu'il explique le bleu du ciel par l'action des molécules de l'air. Cette continuité des propriétés optiques des liquides colloïdaux et des solutions véritables se présente également à l'esprit

(1) J. Duclaux. *Thèse de doctorat*, p. 85.

(2) Lobry de Bruyn et Van Calcar, *Tr. chim. des Pays-Bas*, t. 23, p. 218 ; 1904.

(3) Lobry de Bruyn et Wolff, *Tr. chim. des Pays-Bas*, t. 23, p. 155 ; 1904. Il s'agit évidemment ici de solutions de corps non électrolytes chez lesquels on ne peut invoquer l'état colloïdal résultant d'une hydrolyse partielle notable, telle que celle qui se produit dans diverses solutions salines. Ce sont par exemple des sucres comme le saccharose ou le raffinose. Il est bon de remarquer en outre que d'après un travail récent de Hardy, aucun des corps de ce groupe n'est absolument dépourvu de la propriété de se transporter dans le courant électrique, bien que leur vitesse de déplacement y soit toujours très faible.

quand on étudie les hydrosols métalliques les plus fins qui diffusent à peine de la lumière et dont les particules doivent avoir des dimensions s'écartant peu des dimensions moléculaires.

CHAPITRE VII

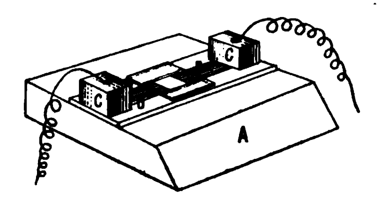
ÉTUDE ULTRAMICROSCOPIQUE DU TRANSPORT ÉLECTRIQUE

Méthode expérimentale. — Nous avons déjà signalé l'un des caractères les plus essentiels des solutions colloïdales, le transport électrique, et nous avons défini les liquides positifs et négatifs. Il est naturel d'appliquer à ce phénomène l'examen ultramicroscopique et de rechercher si, comme d'autres propriétés des colloïdes, celle-ci appartient en réalité aux granules. Au lieu d'étudier à l'œil nu le déplacement du colloïde tout entier, ce qui ne va pas d'ailleurs sans quelques difficultés expérimentales (1), on étudie le déplacement

(1) Pour que l'observation des limites soit nette et que des mesures soient possibles, il faut éviter de faire plonger les électrodes dans le liquide colloïdal lui-même ; les produits de l'électrolyse qui se dégagent à leur surface coaguleraient le colloïde et leur diffusion rendrait les limites indécises. On fera donc plonger les électrodes dans des colonnes d'un liquide conducteur convenablement choisi surmontant le colloïde lui-même et non pas en général dans l'eau pure. Hardy (*Journ. of Physiol.*, t. 33, p. 291 ; 1905) en utilisant les remarques de Whetham sur le transport des ions, a trouvé que pour que les limites soient nettes, le liquide doit avoir d'abord la même conductibilité que le colloïde et la mobilité des ions qu'il renferme doit satisfaire à certaines conditions (il nous semble qu'il serait commode d'utiliser dans ce but le liquide intermicellaire extrait par filtration). On remplit de cette solution un tube en U et l'on fait ensuite arriver lentement le colloïde dans le même tube par une tubulure placée au fond de la courbure. Les

des particules ultramicroscopiques elles-mêmes. Parmi les expériences que nous avons faites nous-mêmes sur ce sujet (1), nous parlerons d'abord de celles pour lesquelles nous avons employé des colloïdes métalliques tels que l'argent de Bredig : cet hydrosol se prête particulièrement à cette étude, d'une part parce qu'il est très peu conducteur, d'autre part parce que les grains sont assez espacés et très brillants. On verra d'ailleurs que beaucoup d'autres colloïdes se prêtent également à de bonnes observations et permettent aussi de faire des mesures.

Pour les observations microscopiques de transport, il convient de modifier un peu la façon dont on fait d'ordinaire les préparations. On opère ainsi : on prend deux bandes de platine DD (fig. 12), larges par exemple de 10 millimètres et épaisses de quelques microns, que l'on dispose à la suite l'une de l'autre, de façon que leurs extrémités soient séparées par un intervalle qui variera avec la source d'électricité



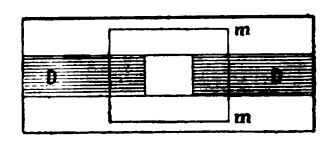


Fig. 12.

limites de la colonne colloïdale sont alors nettes et peuvent le rester pendant le transport.

Pour calculer les mobilités, il faut encore connaître la distance entre les électrodes. Avec un tube de forme irrégulière, comme un tube en U, cette distance se déduit de mesures de résistance (Voir Burton, *Phil. Mag.*, t. 11, p. 440 ; 1906).

(1) Résumées sommairement dans *C. R.*, t. 138, pp. 1584 et 1692 ; 20 et 27 juin 1904.

dont on dispose, et sera par exemple de 15 millimètres pour une force électromotrice de 30 volts. Ces deux lames sont mises en place grâce à une goutte du liquide à étudier, qui suffit pour les faire adhérer au verre par capillarité.

On fixe de la même façon sur la lame porte-objet deux bandes de mica *mm*, dans le but de donner à la préparation une épaisseur suffisante, dépassant par exemple un dixième de millimètre. L'observation peut se faire sans employer ces cales de mica, mais nous verrons que l'*emploi d'une préparation épaisse est nécessaire si l'on veut reconnaître d'une façon certaine le signe du transport électrique.*

Pour bien distinguer les particules, il faudra employer un liquide peu concentré. On introduit avec une pipette formée d'un morceau de tube effilé une goutte de ce liquide dans l'espace central compris entre les deux bandes *m* et l'on applique par-dessus un couvre-objet préparé d'avance : on ajoute ensuite à nouveau du liquide au moyen d'une pipette s'il est nécessaire, en évitant la présence de bulles d'air. Deux blocs de métal C sont posés sur les extrémités des bandes de platine et servent à amener le courant. On éclaire alors comme d'habitude la couche liquide, en ayant soin de choisir pour l'observation la région située à égale distance des deux électrodes (auprès desquelles se produisent des phénomènes parasites)

Lorsqu'on met les deux blocs C en communication avec les deux pôles d'une batterie d'accumulateurs, on voit les points brillants se déplacer aussitôt vers l'une des électrodes et revenir en arrière dès qu'on renverse le sens du courant. Si l'on veut être fixé sans ambiguïté sur le sens du transport du colloïde, il faut en outre *mettre au point vers le milieu de l'épaisseur de la couche liquide*. Dans le cas dont il s'agit, par exemple, on voit les points se diriger vers l'anode.

Le mouvement des grains est uniforme ; les particules prennent immédiatement leur vitesse de régime que l'on peut facilement mesurer en évaluant le temps nécessaire pour qu'une particule traverse la largeur du champ qu'il est facile de connaître (avec une platine à chariots munie de verniers ou un oculaire micrométrique). Dans les conditions de l'expérience indiquée ici, avec l'argent colloïdal à grains fins, nous observions un temps de passage de 20 secondes, le champ (obj. 16, ocul. 6, Zeiss) ayant une largeur de 1,3 mm., la force électromotrice étant de 30 volts et la distance des électrodes de 15 millimètres.

Nous avons vérifié que les temps de passage varient sensiblement en raison inverse du voltage de la source dont on dispose. Ils varient aussi à peu près proportionnellement à la distance entre les deux électrodes. On peut, en rapprochant celles-ci, rendre le déplacement rapide, mais on est plus rapidement gêné par les phénomènes d'électrolyse.

Il est nécessaire de rapprocher les électrodes lorsque la source dont on dispose possède une force électromotrice faible. Nous citerons comme exemple une mesure faite avec 12 volts, les extrémités des bandes de platine étant distantes de 5,5 mm.; le champ qui n'avait que 0,66 mm. de largeur (objectif 8 mm.) était traversé en 8 secondes environ. On voit par ces données qu'il est possible de disposer l'expérience de manière à faire une mesure rapide.

Si l'on calcule, comme on le fait d'ordinaire pour les ions de l'électrolyse ou les ions des gaz, la *mobilité* des particules en suspension dans le liquide, c'est-à-dire la vitesse qu'elles auraient pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre, on trouve avec le liquide cité précédemment une mobilité de 3,25 μ dans le premier cas et de 3,8 μ dans le second. On ne peut évidemment s'attendre à une concordance meilleure, ne

serait-ce que parce que dans la seconde expérience le temps mesuré était trop court.

Phénomènes observés près des parois. Préparations minces. — Nous venons de décrire les phénomènes tels qu'on les voit avec une préparation un peu profonde et en observant au milieu de l'épaisseur du liquide. Les temps de passage restent les mêmes quand on augmente cette épaisseur. Nous l'avons fait croître en effet jusqu'à près de 300 μ (1).

Mais on n'obtient ce résultat que si l'on a soin de mettre au point, comme on l'a dit expressément au milieu de l'épaisseur de la couche liquide. Les phénomènes sont en effet modifiés, si avec une préparation donnée on observe au voisinage des parois. Si on enfonce à partir de la position primitive le tube du microscope, le phénomène n'est d'abord pas modifié : les particules continuent à se diriger vers l'anode ; elles *remontent* le courant. Mais en s'approchant des parties inférieures du liquide, on voit bientôt des particules se mouvoir en sens inverse, c'est-à-dire vers la cathode, et près de la paroi, ce mouvement est général : les particules *descendent* alors le courant. Les mêmes phénomènes s'observent au voisinage de la partie supérieure du liquide au contact des couvre-objets en verre ou en mica.

L'épaisseur de ces couches où le mouvement des particules est inverse, est dans le cas d'une paroi de verre et de l'argent

(1) Pour mesurer l'épaisseur des préparations, nous utilisions les divisions du mouvement lent du statif C de Zeiss que nous employions. Chaque division de ce tambour correspond à un déplacement de 2 μ et un tour complet à 40. On multiplie bien entendu le nombre trouvé par l'indice de l'eau $\left(\frac{4}{3}\right)$.

de Bredig d'environ 25 μ. Elle ne paraît pas varier quand on augmente même beaucoup l'épaisseur de la préparation. Quand on diminue celle-ci, la partie centrale du liquide s'amincit de plus en plus, les couches inverses se rejoignent et tous les granules vont vers la cathode. On voit dès lors l'importance de la remarque faite plus haut relativement à l'épaisseur qu'on doit donner à la préparation. Si l'on n'y prenait pas garde, on pourrait se tromper sur le sens du transport électrique.

Nous ajouterons que l'épaisseur de ces « couches inverses » dépend de la nature des parois. Toujours avec l'argent de Bredig, elles sont plus faibles quand on remplace la paroi de verre par une paroi de quartz. Elles paraissent s'annuler si l'on emploie une paroi de gypse (qui d'ailleurs se dissout sensiblement dans l'eau distillée). Avec une paroi de mica, elles paraissent à peu près de même épaisseur qu'avec le verre, peut être un peu plus minces. Il faut ajouter que dans les couches inverses, le mouvement est toujours un peu plus lent que dans la couche centrale et que les particules de grosseur différente ont des vitesses qui diffèrent alors notablement.

Il est naturel de se demander si de telles couches à mouvement inverse existent aussi sur la tranche des bandes de mica qui bordent latéralement la préparation. La lumière très intense qui est envoyée par ces tranches elles-mêmes empêche qu'on voie les grains dans leur voisinage immédiat.

Si l'on réduit, en un point, la largeur de la cuve par deux *murs* de mica perpendiculaires à la direction du courant, la vitesse des particules, que l'on peut encore voir au milieu de l'étranglement ainsi formé, augmente beaucoup. On peut suivre, par exemple, une particule donnée et on voit nettement sa vitesse s'accélérer lorsqu'elle se rapproche de

l'obstacle dont elle contourne les angles pour traverser l'orifice avec une vitesse beaucoup plus grande. Cette disposition est souvent commode lorsque l'observation doit être faite très rapidement, comme c'est le cas avec des liquides relativement très conducteurs.

Observations avec d'autres liquides négatifs. — Nous avons pris comme type, dans ce qui précède, l'argent de Bredig, mais les mêmes observations peuvent être répétées avec une foule d'autres liquides. Nous les avons faites par exemple avec plusieurs autres colloïdes négatifs (ferrocyanure de cuivre, émulsion de mastic, etc.) ou même avec des liquides renfermant des grains *microscopiques* beaucoup plus gros. D'une façon générale, on peut étudier de cette façon le signe du transport électrique avec tous les liquides dont la conductibilité n'est pas trop grande. L'électrolyse introduit en effet des complications qui au début sont surtout sensibles dans le voisinage des électrodes, et qui font qu'on ne peut pas très longtemps prolonger les observations avec une préparation donnée (1). Ces complications se présentent aussi dans les observations faites sans microscope, si l'on ne prend pas la précaution indiquée plus haut, de ne pas mettre directement les électrodes dans le colloïde (2).

(1) Puccianti et Vigezzi (*Archivio di Fisiologia*, t. 2, p. 137, 1905) ont fait quelques observations au sujet de ce qui se passe au voisinage des électrodes. Ils ont signalé notamment le rôle des bulles de gaz que produit l'électrolyse et ont remarqué que si l'on suit le mouvement des particules dans la couche inverse qui se trouve au voisinage de la paroi, on voit non loin de la cathode, dans un liquide négatif, ces particules cesser leur mouvement peu à peu ; puis elles reviennent vers l'anode dans la couche centrale. Ils expliquent ainsi que tous les granules finissent par se déposer au voisinage de l'anode.

(2) Schmauss (*Drude's Annalen*, t. 18, p. 628 ; 1905) observe sans micros-

Avec les liquides qui ne sont pas trop conducteurs, on peut faire aussi des mesures de mobilité. Les valeurs trouvées sont sensiblement constantes pour un même colloïde et voisines de celles qu'on a déduites d'observations faites sans microscope (1). De plus, quand on compare les différents liquides négatifs étudiés (platine colloïdal, émulsion de mastic, ferrocyanure de cuivre) dont le liquide intergranulaire diffère peu de l'eau pure, on trouve des mobilités du même ordre de grandeur (2). Il est intéressant de rappeler la remarque faite par Hardy (3) que ces mobilités se rap-

cope le transport dans une cuve plate où les électrodes plongent directement dans le colloïde. Après quelque temps de passage du courant, il constate l'existence d'une gaîne entourant immédiatement l'anode et où le colloïde est tout entier coagulé ; d'une autre gaîne, entourant immédiatement la cathode, et que le colloïde a quittée complètement ; puis de deux autres zones entourant les précédentes, et qui s'élargissent sans cesse. Celle qui est du côté de la cathode a une couleur plus foncée qu'au début de l'expérience : le colloïde y est plus riche. Dans celle qui entoure la gaine anodique, on observe des anneaux concentriques de colloïde coagulé. Enfin entre ces deux zones se trouve une région centrale qui se resserre de plus en plus et où le liquide garde son aspect primitif (c'est bien entendu dans cette région que les observations microscopiques doivent être faites). Schmauss explique la formation de ces différentes zones par les changements de composition du liquide que produit l'électrolyse.

(1) Il convient d'indiquer ici que les mobilités varient très vite avec la température. Voir Burton (*Ph. Mag.*, t. 11, p. 448 ; 1906).

(2) Il n'en est plus de même naturellement lorsque par une modification du liquide intermicellaire on amène un colloïde *tout près* de son point de coagulation, mais la vitesse de transport dans le courant électrique n'est sensiblement diminuée que dans une zone très étroite autour de ce point. Nous avons vu que Hardy a insisté récemment sur l'existence de solutions colloïdales qui se transportent peu ou pas dans le courant (solutions de glycogène, de globuline neutre). De tels liquides coagulent d'ordinaire sans se déplacer lorsqu'ils sont atteints par les produits de l'électrolyse qui diffusent à partir des électrodes.

(3) Voir Hardy, *Journ. of Physiol.*, t. 29, p. XXVI ; 1903 et t. 33, p. 291 ; 1905.

prochent de celles qu'on attribue à la majorité des ions ; elles leur sont toutefois toujours inférieures (1).

Dans les colloïdes précédents, qui se transportent tous vers le pôle positif, les granules ont des grosseurs très différentes. Cela nous a conduits à comparer ce transport avec celui des poussières microscopiques déjà étudiées par Quincke (2). Celui-ci, dans son travail, a observé en particulier le transport de grains de lycopode qui se tiennent bien en suspension dans l'eau distillée quand on les y a laissés bouillir quelques instants. Il mesurait directement au microscope la vitesse d'un grain situé vers l'axe du tube où l'on observait le transport. Un tel grain a des dimensions énormes vis-à-vis des granules des colloïdes : bien qu'il tombe lentement dans l'eau (environ 175 μ en 3 heures), il a environ 35 μ de diamètre. Si l'on calcule d'après les résultats de Quincke la *mobilité* correspondante, on trouve qu'elle est voisine de 3 μ ; c'est-à-dire *du même ordre que celle qu'on trouve avec les granules des colloïdes*. Cette remarque nous semble présenter un certain intérêt au point de vue de la théorie même du transport électrique et du rapprochement des colloïdes et des suspensions.

On se rend compte sans faire de mesures, de cette égalité de vitesses pour des particules de grosseur très différente lorsqu'on examine un liquide dans lequel de telles particules se trouvent mélangées. Si l'on observe dans la couche centrale, toutes semblent se mouvoir avec des vitesses voisines, et l'impression que l'on a est celle d'un glissement général du champ.

Cette impression ne se retrouve pas quand on examine le

(1) Burton, *loc. cit.*
(2) Quincke, *Wied. Ann.*, t. 113, p. 513 ; 1861.

liquide au voisinage immédiat des parois. Les particules, mêmes microscopiques, se meuvent bien vers la cathode, mais les plus grosses plus lentement. Quincke avait déjà signalé que les grains microscopiques pas trop gros (grains d'amidon) se dirigent vers la cathode au voisinage des parois, mais le diamètre relativement grand de ses tubes ne lui avait pas permis de voir le mouvement unique vers la cathode qu'on observe si facilement dans les préparations très minces de liquides renfermant des particules ultramicroscopiques.

Observations avec des liquides positifs. — Nous avons, en même temps que les liquides négatifs, étudié un certain nombre de liquides positifs qui dans le courant se transportent par conséquent vers la cathode. Dans les trois cas que nous avons observés, les granules vont aussi vers la cathode dans la couche centrale d'une préparation épaisse, et *il existe encore des couches inverses où les grains vont cette fois vers l'anode.*

Avec l'hydroxyde ferrique colloïdal, ces couches inverses sont faciles à voir (au contact du verre) et on peut obtenir des préparations minces où le mouvement se fait tout entier vers l'anode.

La même observation peut se faire avec le liquide positif obtenu en « renversant », comme l'ont fait Neisser et Friedemann, le signe du transport électrique de l'émulsion de mastic par l'addition d'une couleur basique d'aniline, elle aussi colloïdale, le rouge neutre, pris en quantité suffisante (1).

(1) Neisser et Friedemann (*Münch. med. Wochenschrift*, n° 11 ; 1903). Les deux colloïdes mélangés étant de signe inverse, il arrive, comme nous avons déjà eu l'occasion de l'indiquer, qu'il y a une certaine proportion pour laquelle ils se précipitent mutuellement, et que pour un excès de l'un des colloïdes, celui-ci impose son signe au colloïde complexe obtenu.

Lorsque cette condition est remplie, on voit, en observant dans le milieu de l'épaisseur du liquide, les grains aller vers la cathode, mais près des parois le mouvement est inversé et les grains vont vers l'anode. Avec une préparation mince on a un mouvement d'ensemble entièrement dirigé vers l'anode (1).

Enfin, les mêmes phénomènes s'observent avec le colloïde positif obtenu en ajoutant à de l'albumine d'œuf une quantité convenable d'acide chlorhydrique. Une solution d'albumine (1,6 0/0 d'alb. sèche) a d'abord été chauffée, ce qui la rend opalescente. A des portions égales de ce liquide, on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique. En considérant la série des échantillons on voit l'albumine précipiter peu à peu, puis se redissoudre. On en prend de petites quantités dans des échantillons placés de part et d'autre du point de précipitation maxima : les liquides ainsi obtenus sont de signes opposés, conformément aux résultats indiqués par Hardy avec des solutions préparées d'une autre manière. Avec ces liquides il y a encore au voisinage des parois quelques grains dont le déplacement est de sens opposé à celui qu'on observe dans la plus grande partie du liquide ; les couches inverses doivent donc dans ces cas être très minces, mais elles existent encore et l'on voit que l'inversion du mouvement se produit — au moins en première approximation — en même temps pour la couche centrale et pour les couches voisines des parois. C'est là un fait sur lequel nous reviendrons dans un instant.

(1) Avec le réactif coloré qui se trouve dans le liquide on peut suivre l'influence perturbatrice des produits de l'électrolyse. Déjà au bout d'une minute on voit une zone jaune (alcaline) qui part de la cathode et dans laquelle le colloïde est coagulé. Du côté de l'anode, le liquide devient d'un rouge violet plus foncé, et de ce côté (acide) il n'y a pas coagulation, ce qui est d'accord avec les observations de Neisser et Friedemann.

Observations avec le courant alternatif. — Dans toutes les observations ultramicroscopiques qui précèdent, le mouvement d'une particule s'établit aussitôt qu'on relie les électrodes à la batterie d'accumulateurs. Cela nous a conduits à essayer avec des préparations faites de la même manière que précédemment l'emploi d'une force électromotrice alternative. Nous avons utilisé d'abord un secteur de force électromotrice (efficace) de 110 volts et de 42 périodes par seconde. On voit alors immédiatement chaque point lumineux se transformer en une droite plus brillante à ses deux extrémités (fig. 13). Les particules se mettent donc à vibrer dans le champ alternatif ainsi produit. Si l'on imprime en effet à la préparation, à l'aide d'une des vis de la platine du microscope, un mouvement rapide perpendiculaire à cette petite droite, elle se transforme à son tour en une courbe ondulée visible grâce à la persistance des impressions rétiniennes.

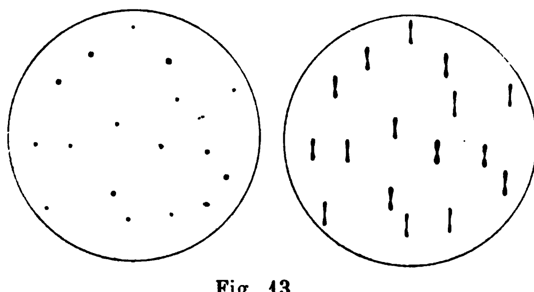


Fig. 13.

Avec le courant alternatif comme avec le courant continu, les pointés successifs, faits à différentes hauteurs dans une préparation épaisse révèlent l'existence de couches superposées. Le mouvement vibratoire a sa plus grande amplitude dans la partie centrale du liquide, cette amplitude décroît,

s'annule, puis redevient sensible, quand on se rapproche de l'une ou l'autre paroi en changeant la mise au point.

Nous nous sommes assurés, par un procédé stroboscopique, que la période des vibrations des particules ainsi mise en évidence, est bien la période même du secteur. Nous avons en outre mesuré pour les particules situées au milieu de l'épaisseur de la couche, l'amplitude du mouvement vibratoire ainsi obtenu. Dans une préparation d'argent de Bredig, faite comme précédemment, mais où les bandes de platine formant les électrodes étaient rapprochées à une distance de 5,5 mm. seulement, nous avons observé une amplitude de 7 μ. Il est intéressant de comparer ce résultat avec celui qu'on peut calculer d'après les mesures faites en courant continu : nous avons vu plus haut qu'une préparation du même liquide, presque identique à celle que nous employons ici, permet de calculer une mobilité de 3,8 μ. Considérons alors la particule dans le champ alternatif et admettons qu'elle prenne à chaque instant la vitesse de régime qu'on observerait dans un champ constant de même intensité, ce qui revient à négliger l'inertie de la particule (1) ; on trouve que, dans les conditions de l'expérience, la distance l entre les deux positions extrêmes de la particule doit être d'environ 8 μ, ce qui est d'accord au degré d'approximation que comportent les données, avec la valeur observée directement.

Nous avons négligé précédemment l'inertie de la particule ; il est facile de faire le calcul en en tenant compte. En

(1) On trouve facilement que dans un champ alternatif sinusoïdal dont la valeur efficace est V, évaluée en volts par cm., dont la fréquence est de N périodes par seconde, une particule de mobilité u (évaluée en microns pour un champ de 1 volt par cm.) oscille entre deux positions distantes de :

$$l = \frac{Vu\sqrt{2}}{\pi N} \text{ microns.}$$

assimilant cette particule à une masse matérielle m chargée d'une quantité d'électricité e, la longueur l' du segment décrit, qui est la longueur mesurée directement, doit être plus petite que l. De la comparaison des résultats, on peut théoriquement déduire le rapport entre la masse de la particule et la charge qui la met en mouvement (1). Mais la formule que l'on trouve montre que l'on ne pourrait guère espérer constater une différence entre l et l' que si l'on employait des fréquences considérables. D'après certaines mesures de conductibilité de J. Duclaux (2), on peut avoir en effet quelque idée de l'ordre de grandeur de $\frac{m}{e}$ pour les granules des colloïdes, et on trouve que $\frac{l}{l'}$ ne peut pas différer sensiblement de l'unité.

Emploi d'oscillations rapides. — Pour avoir un courant alternatif de fréquence plus élevée, nous avons utilisé un arc chantant : le circuit de résonnance, formé d'un condensateur et d'une bobine d'un petit nombre de tours de fil, a été mis en dérivation sur les deux charbons de l'arc. Avec la capacité dont nous disposions et la bobine employée, nous obtenions un arc dont le sifflement manifestait l'existence d'oscillations dans le circuit de résonnance. La hauteur du son produit, évaluée par un observateur exercé et contrôlée par l'emploi de diapasons étalons, correspondait à 1280 pé-

(1) On trouve en effet, en évaluant m en grammes, e en unités électromagnétiques :

$$\frac{m}{e} = \frac{10^{12}}{2\pi Nu} \sqrt{\frac{l^2}{l'^2} - 1}.$$

(2) J. Duclaux, *Comptes rendus*, t. 140, p. 1468 ; 1905.

riodes par seconde. Près de la bobine mise en circuit, nous en avons placé une autre, à fil plus fin, formant avec la première un transformateur, et nous avons réuni ses bornes aux deux électrodes de la préparation. On peut alors répéter l'observation faite avec le courant du secteur ; on voit encore une courbe ondulée en déplaçant rapidement la préparation avec la vis de la platine (1), mais les dentelures sont cette fois très fines et très serrées.

Puisque des oscillations aussi rapides sont mises en évidence, il est permis de se demander si l'on ne pourrait pas utiliser ces phénomènes à l'étude des courants alternatifs, par exemple à l'étude de la forme de la courbe qui représente en fonction du temps la force électromotrice d'un secteur. Malheureusement, la courbe ondulée que l'on voit n'est ni assez lumineuse pour être photographiée, ni assez persistante pour qu'on puisse, en l'examinant, en saisir les détails. Nous indiquerons cependant qu'en reliant les électrodes de la préparation aux deux bornes du secondaire d'une bobine de Ruhmkorff (sans condensateur), l'aspect obtenu diffère nettement de celui qu'on observe avec un courant alternatif : chaque point lumineux se transforme en un petit segment de droite sensiblement plus renflé à l'une de ses extrémités et, si l'on déplace la préparation, la courbe que l'on voit met immédiatement en évidence la dissymétrie des courants induits d'ouverture et de fermeture.

On pourrait aussi se proposer d'étudier, à l'aide des mouvements des particules, la *phase* d'un courant alternatif. L'expérience suivante montre que cela est possible : Un géné-

(1) On peut faire l'observation sans déplacer la préparation en profitant des mouvements d'ensemble du liquide, en particulier des mouvements tourbillonnaires très rapides qui s'accomplissent autour des bulles qui apparaissent dans le liquide.

rateur triphasé donnant 60 volts entre deux quelconques des trois bornes a été réuni à trois fils de platine fins collés sur un porte-objet, de façon à ce que leurs extrémités forment un triangle équilatéral de 5 millimètres de côté. Une goutte de liquide posée dans l'intérieur et recouverte d'un couvre-objet réunit les trois fils, réalisant ainsi une sorte de récepteur triphasé monté à la fois en étoile et en triangle. Une particule placée dans l'intérieur décrit alors une trajectoire arrondie, elliptique, et quasi circulaire dans la région centrale du triangle. Si on supprime l'une des trois connexions, la trajectoire devient une petite droite.

Dans de telles expériences, on aurait des points lumineux plus brillants si l'on observait des particules beaucoup plus grosses que celles des colloïdes. D'après ce que nous avons vu plus haut, elles se comporteraient de la même manière. Déjà Quincke avait montré que des particules microscopiques se déplaçaient d'une quantité non seulement appréciable, mais mesurable (1), quand on fait passer dans le liquide qui les tient en suspension la décharge d'une bouteille de Leyde.

L'observation ultramicroscopique des phénomènes de transport dans un champ continu ou alternatif présente encore un autre intérêt : elle fournit une illustration très simple des actions électrostatiques que subissent les particules chargées (ions, électrons, etc.) qui jouent un rôle si important dans les théories électriques actuelles.

(1) Avec une décharge de trois bouteilles de Leyde, il observait une élongation de 0,5 millimètre. Il trouva que cette élongation était proportionnelle à la quantité d'électricité et indépendante de la résistance du circuit dont l'augmentation ne fait qu'allonger la durée de la décharge.

Explication des phénomènes de transport électrique. — Il nous reste maintenant à rendre compte de l'ensemble des observations faites sur le transport électrique, soit qu'on regarde ce qui se passe au milieu d'une couche liquide d'épaisseur suffisante, soit qu'on observe au voisinage des parois. Dans la couche centrale, nous l'avons vu, le mouvement se fait dans le sens que donne l'examen à l'œil nu ; toutes les particules ont des vitesses voisines, tandis qu'il existe des couches inverses au contact des solides qui limitent la préparation. Comme l'impression quand on regarde la couche centrale est celle d'un glissement général du champ, on pourrait se demander si les particules en suspension ne seraient pas mécaniquement entraînées par le liquide.

Cette hypothèse est contredite par les expériences suivantes qui montrent que les particules se meuvent par rapport au liquide qui les entoure : 1° une préparation épaisse est faite de la façon suivante : sur une glace porte-objet on dispose parallèlement deux bandes de verre collées sur la glace qui laissent entre elles un canal étroit et allongé de section rectangulaire. Deux tampons de gélose obstruent ce canal près de ses deux bouts et c'est dans la cuve ainsi complétée qui sera couverte ensuite d'un couvre-objet que l'on met le colloïde à étudier ; enfin à droite et à gauche des deux tampons de gélose, aux extrémités des bandes de verre limitant latéralement la préparation, on colle d'autres bandes de verre perpendiculaires aux précédentes de façon à former deux cupules que l'on remplit d'eau et où plongent les électrodes. On installe la préparation sous le microscope et on l'examine dans toute l'étendue d'une même section normale aux lignes du courant. On trouve que les couches inverses près des parois ont encore une épaisseur très faible vis-à-vis de l'épaisseur de la couche centrale et

que les mouvements des particules y sont plus lents, de sorte que la majorité des particules dans le liquide négatif étudié (émulsion de mastic), vont certainement vers l'anode. Si alors on regarde au bout de quelques instants le niveau de l'eau dans les cupules terminales, on trouve que le niveau s'est élevé dans celle qui est vers la cathode et abaissé près de l'autre électrode, de sorte que le liquide dans son ensemble s'est transporté vers l'électrode négative. Il faut donc que les particules puissent se mouvoir en sens inverse du liquide qui les entoure.

2° C'est ce qu'on constate encore dans des expériences directes où les observations sont faites sans microscope : un tube en U, FABG (fig. 14) muni d'une tubulure au milieu de la courbure, porte sur ses branches deux parties rétrécies où l'on a mis deux tampons de gélose, ou de gélatine additionnée de gélose (qui adhère mieux aux parois). Dans la partie centrale AB, on introduit par la tubulure le colloïde à étudier et l'on ferme cette tubulure, puis on remplit les deux branches du tube en U avec de l'eau pour fermer ensuite les extrémités par des bouchons mastiqués que traversent les électrodes ff', et deux tubes étroits tt' où l'on marque la position du ménisque liquide au début de l'expérience, le tube en U étant placé horizontalement. On relie alors les électrodes à la batterie d'accumulateurs : au bout de quelques minutes on trouve encore que l'eau filtrant à travers les tampons perméables s'est déplacée vers la cathode comme cela est représenté sur la figure en tt', tandis que le colloïde se déplaçant en bloc (sans que les couches inverses

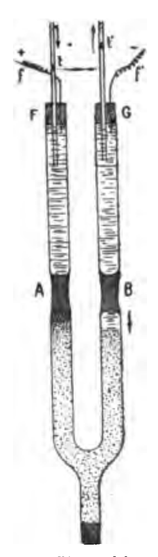


Fig. 14.

soient visibles dans ces conditions) a quitté l'un des tampons B pour se concentrer vers l'autre A situé du côté de l'anode. Ici encore, il est manifeste que les particules dont on observe le transport se meuvent nécessairement par rapport au liquide qui les entoure.

Dans les expériences précédentes, les tampons de gélatine ou de gélose ne servent pas seulement à limiter l'espace occupé par le colloïde : ils interviennent directement dans le déplacement électrique de l'eau. On sait en effet que si l'on met dans un tube rempli d'eau un tampon perméable (ou plusieurs tampons successifs), l'eau se déplace tout entière en allant vers la cathode. C'est le phénomène bien connu appelé osmose électrique ou cataphorèse. On observe le même déplacement lorsqu'au lieu de mettre un tampon perméable, on emploie un tube de faible section ou rétréci sur une partie de sa longueur. On explique, comme on sait, ce transport, en admettant que dans le champ créé par les électrodes, l'eau glisse au voisinage de la paroi, et que ce glissement est dû à la charge électrique que le liquide prend au contact de celle-ci (1). De même dans les préparations qui ont servi aux observations microscopiques, ce glissement doit se produire encore ; c'est à lui qu'il faut attribuer l'existence des couches inverses et l'on s'explique maintenant ce qui se passe dans ces préparations : les particules d'un colloïde, que nous choisirons négatif pour fixer les idées, se comportent comme des corps chargés d'électricité et tendent à être entraînées vers l'anode, le liquide qui les entoure glisse au voisinage de la paroi vers la cathode et tend à les entraîner en sens inverse. La super-

(1) Lorsque de l'eau est en mouvement dans un tube qu'elle mouille par suite d'actions d'origine non électrique, la couche liquide en contact avec la paroi est au contraire tout à fait immobile.

position des deux phénomènes explique tous les faits observés, l'osmose électrique étant négligeable dans les parties centrales d'une préparation un peu épaisse et prenant de plus en plus d'importance à mesure qu'on se rapproche des parois pour imposer son sens au déplacement de toutes les particules lorsque la couche liquide devient très mince.

L'électrisation des particules peut, elle aussi, être rattachée à l'électrisation par contact et le transport de ces particules n'est pas au fond un phénomène distinct de l'osmose électrique elle-même. Si l'on suppose comme le fait Perrin, que l'on réduise en poussière la substance formant les parois d'un tube dans lequel le déplacement d'un liquide se fait vers la cathode, ces poussières devront naturellement, dans ce même liquide, se déplacer en sens inverse, comme le montre l'expérience. Perrin qui a insisté sur ce rapprochement entre l'électrisation des particules en suspension dans un liquide et l'électrisation des grandes parois a donné des exemples très nets des relations existant entre ces deux phénomènes. Il a montré de plus que le signe des charges acquises par contact dépend surtout de la nature du liquide. Certains des faits que nous avons observés viennent à l'appui de cette remarque : si l'on change en effet la nature du liquide, de façon à changer le sens du transport électrique, on trouve que les couches inverses existent encore, mais que le sens du mouvement y est aussi renversé, et qu'ainsi les directions dans lesquelles se meuvent le liquide et les particules se trouvent toutes deux changées. Naturellement, la matière qui forme la paroi solide doit aussi jouer un rôle et il ne faut pas s'étonner de constater, comme on l'a fait, que les couches inverses n'ont pas dans tous les cas la même épaisseur.

En résumé, l'étude des phénomènes de transport électri-

que indique nettement que tout se passe comme si les granules en suspension dans un milieu présentant une certaine viscosité étaient chargés d'électricité, et que l'origine de ces charges doit être rattachée au phénomène d'électrisation de contact. Ainsi présentée, l'explication de ce phénomène est purement électrostatique (1). On pourrait même, pour le décrire, employer le langage électrostatique, et parler du transport des particules dans un champ électrostatique. Si nous avons conservé l'expression de transport par le courant ou dans le courant, c'est que les expériences ont été faites jusqu'ici avec des liquides qui ne sont pas des isolants parfaits et qu'il vaut mieux adopter le langage qui implique le moins d'hypothèses.

En outre, il ne faut pas oublier que les charges des granules n'existent pas seules, mais qu'elles sont neutralisées par des charges inverses qui les entourent. Dans les théories qui ont été données par Helmholtz et par Lamb des phénomènes d'osmose électrique, on admet que tout se passe comme si le corps chargé par contact était entouré d'une *couche double* continue. On retrouve alors d'une façon simple les lois du transport électrique dans un tube cylindrique. La vitesse du transport ne dépend ainsi que de la densité électrique de la couche double.

Si l'on veut expliquer de la même façon le déplacement d'une particule en suspension dans un liquide, le problème qui se pose est plus compliqué, puisqu'on est conduit à admettre que la couche double se déchire et se reforme à

(1) L'expérience où l'on réduit en un point la section de la colonne liquide (p. 148) s'interprète dans cette manière de voir en remarquant que les lignes de force électrostatique doivent se trouver resserrées en ce point puisque le liquide est plus perméable aux lignes de force que le solide qui les entoure dont la constante diélectrique est bien plus faible.

chaque instant aux points où les actions électriques tendent à faire glisser en sens inverse le granule chargé et le liquide qui l'entoure et que ce n'est pas en tous les points de la surface de contact que ce glissement tend à se produire. Le problème ne pourrait être traité de la même façon que si l'on avait affaire à des particules cylindriques de forme très allongée disposées parallèlement au courant, mais il devient très compliqué si l'on cherche à le résoudre pour des particules de forme quelconque. Il faudrait pourtant le traiter si l'on voulait rendre compte de ce fait qu'a montré l'expérience, que des particules qui diffèrent beaucoup par leur grosseur se meuvent sensiblement avec la même vitesse dans un liquide donné (1).

Les couches doubles que l'on considère dans ces théories ne sont évidemment qu'une fiction puisque l'étude des propriétés chimiques conduit de son côté à admettre que les charges sont portées en réalité par des ions électrolytiques comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. L'idée à laquelle on est donc amené, c'est que le granule porte, fixé sur lui, certains ions près desquels se trouveraient maintenus des ions de signe opposé, et ces deux sortes d'ions correspondraient aux feuillets de la couche double fictive. Lorsque l'ensemble est placé dans un champ électrique, certains des ions extérieurs se détacheraient et seraient remplacés par d'autres empruntés au liquide intermicellaire ; ceux-ci se détacheraient à leur tour de la même manière et ainsi de suite. Les échanges qui en résultent entre la micelle et le liquide ou entre deux micelles distinctes, existeraient déjà avant l'in-

(1) Si l'on considère par exemple des particules sphériques, la résistance au mouvement résultant de la viscosité du liquide varie, comme on sait, proportionnellement au diamètre. Il faut donc que les actions électrostatiques agissant sur le granule varient suivant la même loi.

fluence du courant qui ne ferait que les mettre en évidence. Son action ne serait donc pas sans analogie avec celle qu'il exerce dans l'électrolyse, le granule pouvant être comparé à un ion unique à charges élémentaires multiples et dont la masse serait considérable vis-à-vis de sa charge.

CHAPITRE VIII

FORME ET STRUCTURE DES PARTICULES ULTRAMICROSCOPIQUES

Renseignements fournis par la polarisation de la lumière diffractée. — Nous avons eu déjà à plusieurs reprises l'occasion d'insister sur ce fait que l'observation directe à l'ultramicroscope ne fournit pas de renseignements sur la grandeur, la forme et les propriétés des très petits objets que l'on aperçoit. On se rappelle notamment quels procédés détournés ont permis à Siedentopf et Zsigmondy d'évaluer dans certains cas les dimensions de ces particules (pages 65 et 94), les procédés directs que l'on peut imaginer (page 61) n'étant actuellement susceptibles d'aucune application pratique. Il est bien évident alors que l'observation au microscope ne peut non plus fournir aucun renseignement immédiat sur la forme de très petits objets. Il y a cependant des cas où on peut, par des moyens indirects, apprendre quelque chose sur la forme des particules ultramicroscopiques et sur les propriétés de la substance qui les forme. Cette étude n'est pas très avancée, mais nous devons cependant indiquer de quelles façons on a cherché à aborder ce problème.

On peut utiliser d'abord les phénomènes de polarisation de la lumière diffractée. Voici quelle est la marche qu'on peut suivre : divers physiciens, tout d'abord Fizeau, puis Kundt,

Du Bois et Rubens, etc., ont étudié la diffraction de la lumière par des corps très allongés ou des stries très fines qui dans une dimension seulement étaient nettement plus grandes que la longueur d'onde. Ils ont trouvé que si on observe, dans une direction déterminée, un tel objet éclairé latéralement, l'intensité de la lumière diffractée varie avec l'état de polarisation du faisceau incident, et on peut dire d'une façon générale, que cette intensité est la plus grande possible lorsque les vibrations du faisceau incident sont parallèles à la plus grande dimension de l'objet allongé que l'on considère. De plus, si l'on analyse la lumière diffractée elle-même, on trouve qu'elle n'est plus, comme d'habitude, polarisée partiellement dans un plan normal au plan de diffraction ; la direction des vibrations les plus intenses tend à se rapprocher de la direction parallèle à la plus grande dimension du corps (1).

On peut d'abord utiliser la première propriété pour l'étude des objets ultramicroscopiques. Nous rappellerons à ce sujet les observations que nous avons faites sur les figures de corrosion du gypse (page 72) ou sur les stries extrêmement fines de la surface des lames de verre, qui n'apparaissaient nettement que lorsqu'elles étaient orientées perpendiculairement au plan de diffraction. Les objets dont il s'agit ici sont encore micros-

(1) Il faut rapprocher ces observations de l'important travail de Gouy sur la diffraction éloignée (*Ann. de Chim. et Phys.*, t. 8, p. 187; 1886 et *C. R.*, t. 124, p. 1146; 1897). Gouy étudie à vrai dire un écran dont une dimension seulement est ultramicroscopique : c'est le tranchant d'un rasoir parfaitement affilé. Mais quelques-unes de ses conclusions s'appliquent sans modification aux objets ultramicroscopiques proprement dits. C'est ainsi que, non seulement les phénomères observés en polarisant ou en analysant la lumière, mais aussi les changements de la couleur de la lumière diffractée accompagnant un changement dans la nature chimique de l'écran doivent évidemment être rapprochés des faits analogues qu'on observe avec les objets ultramicroscopiques.

copiques dans une dimension : mais l'expérience donne une bonne idée de la méthode que l'on pourrait employer pour un objet ultramicroscopique proprement dit. On cherchera si l'intensité de l'image d'un tel objet varie lorsque, sans rien changer, on le fait tourner dans le faisceau éclairant.

C'est d'ailleurs ce qu'on fait, malgré soi en quelque sorte, lorsqu'on observe des particules ultramicroscopiques relativement grosses dans un hydrosol métallique. Nous avons déjà signalé la scintillation parfois très frappante des points brillants diversement colorés qui leur correspondent. Elle est due sans doute à ce que les particules oscillant sous l'influence des mouvements browniens se présentent dans le faisceau lumineux avec des orientations qui varient à chaque instant. Cette explication trouve d'ailleurs un appui dans les observations de Siedentopf.

C'est l'autre propriété, le changement de polarisation du faisceau diffracté, que Siedentopf a utilisée pour certaines particules ultramicroscopiques métalliques existant par exemple dans le sel gemme (voir chap. IV, page 68). Il a remarqué que certaines de ces particules relativement grosses donnaient avec l'ultramicroscope à éclairage latéral des images qui n'étaient pas polarisées dans la direction ordinaire ; l'état de polarisation variant de l'une à l'autre pour des particules semblables et voisines. Si l'on regarde par exemple les points brillants qui leur correspondent à travers un analyseur tournant lentement (1 à 2 tours par seconde), on les voit luire les unes après les autres (1). Elles ne peuvent donc pas avoir une forme sphérique, et elles sont diversement orientées. Sieden-

(1) Pour rendre l'observation plus facile, Siedentopf polarise le faisceau incident, de manière que la vibration incidente se fasse dans le plan de diffraction, ce qui fait disparaître les points brillants correspondant aux très petites particules qui polarisent normalement.

topf pense que les particules qui polarisent ainsi d'une façon anomale sont de petits cristaux en forme d'aiguille ou de feuillet, ce qui se conçoit bien si le sodium dont elles sont constituées se dépose dans des fentes très fines du cristal. Le même physicien retrouve d'ailleurs la même propriété non seulement sur des particules du sel gemme, mais aussi sur les particules orangées qui colorent le verre saphir à l'or. Il pense qu'il s'agit là d'une propriété générale des particules métalliques relativement grosses. Il ajoute que l'étude plus approfondie de ces phénomènes, par exemple l'analyse des phénomènes de polarisation dans les disques de diffraction eux-mêmes qui constituent l'image, ou bien l'examen des changements de couleur qui accompagnent parfois la rotation de l'analyseur (1) pourra fournir des renseignements plus complets sur la structure des particules.

Polarisation des rayons diffractés dans diverses directions. — L'étude de la lumière diffractée *dans une direction déterminée*, peut donc fournir des renseignements sur la *forme* d'une particule ultramicroscopique. En étudiant au contraire la lumière diffractée par l'ensemble d'un grand nombre de particules, dans des directions faisant des angles variés avec la direction du faisceau incident, on trouve que les différents liquides ne se comportent pas de la même façon :

(1) Un fait curieux et encore inexpliqué se rattachant à ces phénomènes est l'existence d'une double image correspondant à certaines grosses particules des verres d'or. Siedentopf et Zsigmondy ont vu en se servant de leur appareil que ces particules donnent une image vert jaunâtre et une image rouge placées à quelque distance l'une devant l'autre (l'image rouge un peu en avant dans la direction où cheminent les rayons éclairants). L'image verte est, d'après Siedentopf, polarisée parallèlement et l'image rouge perpendiculairement au plan de diffraction.

cette étude peut fournir des renseignements sur la *nature* des particules en suspension.

Ehrenhaft (1) a étudié avec le photopolarimètre de Cornu (2) la polarisation rectiligne partielle de la lumière diffusée par différents liquides colloïdaux bien définis : il a trouvé d'abord que cette polarisation est d'autant plus intense que la concentration est plus grande, et que la proportion de lumière polarisée peut atteindre et même dépasser 80 0/0. Ce résultat était facile à prévoir, parce que la lumière diffractée par une particule contribue à éclairer les autres, et que ces diffractions successives doivent rendre la polarisation observée de plus en plus nette. Mais en mesurant ensuite dans diverses directions la fraction de la lumière qui est polarisée avec un liquide donné, il a obtenu un résultat intéressant. Avec des solutions colloïdales non métalliques, le maximum de la polarisation s'observe pour des angles voisins de 90° : c'est ainsi qu'Ehrenhaft trouve un angle un peu inférieur à 90° pour la silice colloïdale, 87° pour le sulfure d'arsenic en lumière orangée (l'angle mesuré qui varie d'ailleurs beaucoup avec la couleur est celui qui est indiqué en SPD sur la fig. 15). Ce résultat est d'accord avec celui que trouvait Lord Rayleigh (3) en opérant avec des suspensions de soufre précipité de l'hyposulfite de sodium. Mais pour des solutions colloïdales de métaux pulvérisés par le procédé de Bredig (or, argent, platine), Ehrenhaft trouve que le maximum de la polarisation a lieu dans une direction PM faisant avec le rayon incident SP des angles compris entre 110 et 120°. On n'obtient ce résultat

(1) Ehrenhaft, *Drude's Annalen*, t. 11, p. 489 ; 1903.

(2) Il faudrait sans doute, dans de telles mesures, prendre garde à la polarisation par réfraction sur la face de sortie, si cette face est traversée obliquement par le faisceau diffracté.

(3) Lord Rayleigh, *Philos. Magaz.*, t. 12, p. 81 ; 1881.

que pour des colloïdes bien purs et l'exposition à l'air pendant quelques heures suffit pour diminuer les angles de polarisation maxima.

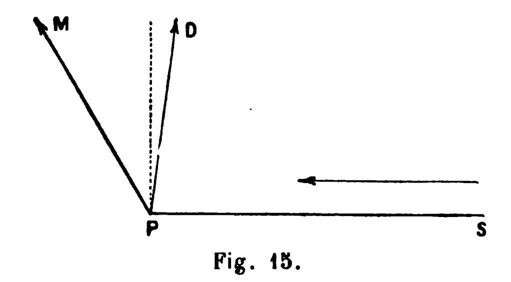


Fig. 15.

Ehrenhaft a cherché à rapprocher ce résultat expérimental de la conclusion à laquelle J.-J. Thomson était arrivé en étudiant la résonnance électrique par de petites particules sphériques conductrices : la polarisation maxima devait avoir lieu pour un angle de 120°, voisin par conséquent de celui qui a été trouvé expérimentalement par Ehrenhaft. Celui-ci a alors cherché à poursuivre l'explication des phénomènes par une résonnance électrique et à déduire théoriquement les dimensions des particules de l'étude spectrophotométrique de l'absorption de la lumière par ces liquides. Mais cette partie de son travail, où il suppose les particules sphériques, a été l'objet de critiques justifiées (1).

(1) Pockels, *Physik. Zeitsch.*, t. 5, p. 152 ; 1904. Pockels critique dans le même travail les explications par la résonnance électrique qui avaient été proposées pour les belles couleurs observées par Wood en volatilisant du sodium dans des tubes à vide, ou même comme l'avait fait Kossonogoff pour les couleurs des ailes de papillon. Kirchner et Zsigmondy ont montré d'ailleurs que les résultats de l'analyse ultramicroscopique ne s'accordent pas avec les prévisions de Ehrenhaft.

Phénomènes de double réfraction accidentelle. — Un grand nombre de liquides renfermant des particules ultramicroscopiques donnent lieu à ces phénomènes de *double réfraction accidentelle* qui n'apparaissent que lorsque le liquide est modifié par une cause extérieure. Avant d'indiquer en quoi ils consistent et comment ils sont reliés à la structure ultramicroscopique, nous rappellerons d'abord brièvement deux cas de double réfraction accidentelle qu'on observe en l'absence de ces particules :

1° Lorsqu'on examine un *solide* isotrope comme du verre non trempé, soumis à une action mécanique telle qu'une compression, en le faisant traverser par un faisceau lumineux normal à la direction dans laquelle on le comprime, on trouve qu'il est biréfringent pendant tout le temps qu'il est soumis à cette action. Kerr a montré (1) que si l'on étudie séparément les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force, les premières se propagent comme dans le verre non comprimé, tandis que les vibrations perpendiculaires se propagent moins vite;

2° Lorsqu'on examine un solide isotrope, ou bien un liquide bien transparent, comme du sulfure de carbone, placé dans

(1) Kerr, *Phil. Mag.*, t. 26, p. 321, 1888. Avant le travail de Kerr, on n'étudiait, comme l'avait déjà fait Fresnel, que la différence de marche acquise par deux faisceaux propageant respectivement des vibrations parallèles et perpendiculaires à la direction de compression. Cette différence de marche ne dépend pas seulement des indices qui sont relatifs dans le milieu modifié à ces deux vibrations principales, car la compression change l'épaisseur traversée par le rayon. L'observation directe montre que les deux faisceaux considérés isolément sont tous deux retardés quand on comprime le verre ; mais le retard apparent du faisceau dont les vibrations sont parallèles à la compression est dû exclusivement à la variation d'épaisseur du milieu traversée, tandis que le retard de l'autre faisceau est dû à la fois au changement d'épaisseur et au changement d'indice. D'après Kerr, dans le cas du verre comprimé le deuxième retard est exactement double du premier.

un champ électrostatique, on observe de même la *biréfringence électrique de Kerr.* Ce phénomène est très général. On peut dire qu'il s'observe avec toutes les substances isolantes et isotropes que l'on a étudiées, le signe et la grandeur de la biréfringence observée variant d'ailleurs d'un liquide à l'autre. L'étude approfondie de ce phénomène a montré qu'il se distingue nettement du précédent par un caractère important : Les vibrations parallèles aux lignes de force du champ électrostatique sont modifiées dans leur vitesse ; les vibrations perpendiculaires ne subissent cette fois aucun changement.

Maintenant que nous avons rappelé ces deux phénomènes très généraux de double réfraction accidentelle, passons à l'examen des phénomènes de biréfringence accidentelle provoqués dans des *liquides* par des actions mécaniques. Depuis une expérience ancienne faite par Maxwell, on a trouvé dans un grand nombre de cas que des liquides en mouvement placés entre deux nicols croisés rétablissaient la lumière. Dans un livre récent (1), De Metz a résumé les travaux nombreux qui ont été publiés sur cette question et ses propres recherches sur ce sujet dont il s'est occupé longtemps. Nous y renverrons le lecteur qui voudrait connaître les procédés que l'on emploie pour produire et observer ces phénomènes. Nous dirons seulement que le liquide en expérience peut être placé dans un vase, à l'intérieur duquel se trouvent deux plaques métalliques disposées parallèlement l'une à l'autre. On avance ou on recule les deux plaques de manière à les rapprocher ou à les éloigner. Dans d'autres cas, le liquide se trouve compris entre deux hélices disposées parallèlement l'une à l'autre et tour-

(1) La double réfraction accidentelle dans les liquides. Collection *Scientia*, Gauthier-Villars, Paris, 1906.

nant en sens contraire, ou bien entre deux cylindres concentriques, le cylindre intérieur étant animé d'un mouvement rapide de rotation.

Quel que soit l'appareil employé, la biréfringence accompagne dans tous ces cas le déplacement de la partie mobile de l'appareil, ou d'une façon plus précise, le mouvement du liquide lui-même. Par exemple avec le premier appareil, quand on rapproche les deux plaques l'une de l'autre, la biréfringence qui est d'autant plus grande que l'opération est plus rapide, disparaît ensuite lorsque le déplacement est achevé et que le liquide est revenu au repos. A ce point de vue, ces phénomènes sont distincts de ceux qu'on observe quand on comprime un solide qui reste biréfringent pendant tout le temps qu'il est comprimé. Il faut noter cependant que les liquides dont il est question ne se comportent pas exactement comme des liquides parfaits et que lorsque l'appareil est devenu immobile, le liquide met parfois un certain temps à retrouver son isotropie primitive. Ce temps atteint dans certains cas 1 ou 2 minutes.

Or, si l'on examine les corps qui ont servi à ces expériences, on trouve qu'ils sont très variés, comme la gelée de gélatine, le vernis au copal, le baume de Canada pâteux, la térébenthine de Venise, le collodion, la silice gélatineuse, des huiles, etc... Certains de ces liquides sont très visqueux ou même forment de véritables gelées ; et l'on pourrait se demander si la double réfraction accidentelle n'est pas due précisément à la viscosité du liquide, à laquelle il devrait de se comporter jusqu'à un certain point comme un corps solide. De Metz fait remarquer qu'il n'en est rien, que certains vernis au copal par exemple, qui donnent lieu au phénomène avec une grande netteté,sont des liquides assez mobiles, tandis que d'autres, plus visqueux, le présentent beaucoup moins nette-

ment. Il est très important de remarquer que des liquides bien définis comme la glycérine ou les solutions aqueuses de sucre ou de divers sels n'ont jamais rien donné. De Metz a d'autre part attiré l'attention sur ce fait, que la plupart des liquides actifs diffusent nettement de la lumière : il lui semble donc tout naturel que la structure ultramicroscopique de la substance étudiée (qu'il s'agisse d'une substance fluide ou d'une gelée) joue un rôle dans l'explication.

Nous irons plus loin : à notre avis, au moins dans le cas des liquides, l'hétérogénéité, qu'elle se traduise ou non par l'examen optique, est nécessaire. Nous avons été confirmés dans cette opinion en observant ces phénomènes dans des solutions colloïdales d'hydroxyde de fer. Avec certains échantillons (fer Bravais récent chauffé), la biréfringence accidentelle se manifeste simplement par le procédé qu'employait Maxwell, c'est-à-dire que si on déplace vivement une baguette de verre dans le liquide placé dans une cuve entre nicols croisés, le champ s'éclaire au point où le liquide est en mouvement (1). La biréfringence des liquides chauffés longtemps (20 heures par exemple), apparaît avec une couche liquide n'ayant que l'épaisseur d'une préparation microscopique : lorsqu'on a placé la préparation sur la platine d'un microscope polarisant, on voit le champ s'éclairer pendant qu'on fait glisser le couvre-objet dans son plan suivant une direction inclinée de 45° sur les sections des nicols croisés. Ce liquide, à l'examen ultramicroscopique, montrait des granules très visibles, qui précisément présentaient le caractère déjà

(1) La trace même du parcours de la baguette de verre employée est parfois visible sans nicols par un aspect chatoyant particulier que prend le liquide agité ; ce phénomène, qu'on peut observer aussi avec de fins précipités de sulfate de baryum (J. Duclaux) semble lié à la structure anisotrope que paraissent bien posséder les particules de ce colloïde.

signalé, que les mouvements browniens cessaient au bout de peu de temps pour reprendre leur activité au moment où l'on agitait le liquide Nous pensons que c'est dans l'orientation des particules ultramicroscopiques qu'il faut chercher l'origine de la biréfringence des liquides en mouvement comme de la biréfringence magnétique dont nous allons nous occuper.

S'il en est ainsi, l'échec des tentatives faites pour rendre biréfringents par des actions mécaniques des liquides optiquement vides ne tiendrait pas, comme le croit De Metz, à l'insuffisance des moyens d'expérimentation. De Metz fait remarquer que ces liquides placés dans un champ électrostatique deviennent biréfringents. Le phénomène de Kerr a en effet été constaté dans des liquides homogènes véritables ; mais nous avons vu qu'il se distingue alors (1) par ses caractères de la biréfringence produite par une déformation mécanique.

Biréfringence et dichroïsme magnétique de certains colloïdes liés à la présence des granules. — Un autre phénomène de biréfringence accidentelle s'observe aussi sur des colloïdes, mais spécialement sur certains colloïdes renfermant des substances nettement ferromagnétiques. C'est la *biréfringence magnétique* souvent accompagnée de *dichroïsme magnétique*.

Ces colloïdes placés dans un champ magnétique et traversés par un faisceau de lumière normal aux lignes de force prennent les mêmes propriétés optiques qu'une lame cristal-

(1) Si l'on met dans un champ électrostatique un liquide hétérogène, on doit s'attendre à observer, outre le phénomène de Kerr proprement dit, le phénomène optique résultant de l'orientation éventuelle des particules.

line uniaxe positive ou négative, c'est-à-dire que les vibrations parallèles aux lignes de force et les vibrations perpendiculaires se propagent avec des vitesses différentes. En même temps, il arrive souvent que ces deux vibrations principales sont inégalement absorbées, en d'autres termes, que le liquide devient assimilable à un cristal doué de dichroïsme.

C'est à Kerr (1) que l'on doit la première observation de ce genre. Mais c'est Majorana (2) qui, sans connaître le résultat précédent, a mis tout à fait hors de doute l'existence de ces phénomènes, en montrant que certains hydrosols d'hydroxyde ferrique donnent des résultats d'une netteté tout à fait remarquable. Chose curieuse, diverses solutions de ce corps jouissent à cet égard de propriétés très différentes ; le signe même de la biréfringence n'est pas constant et sa grandeur varie beaucoup d'un échantillon à un autre.

Un corps particulièrement actif est un produit pharmaceutique, le *Fer Bravais*, mais seulement celui qui est préparé depuis très longtemps. Une petite cuve de 1 mm. d'épaisseur remplie de ce corps suffit pour répéter l'expérience de Majorana; elle est placée dans un électro-aimant et traversée par un faisceau lumineux normal au champ. De part et d'autre sont deux nicols, dont les sections principales, croisées, sont à 45° des lignes de force. Lorsqu'on établit le courant, la lumière réapparaît colorée de teintes variées qui dépendent de l'intensité du champ. La différence de marche

(1) Kerr, *Report of Brit. Assoc.*, Glascow, 1901, p. 568. Dans cette note très brève, Kerr signale qu'une suspension d'oxyde magnétique de fer précipité, formée de grains invisibles (dont il n'indique pas le mode de préparation) est à la fois dichroïque et biréfringente.

(2) *Rendiconti Accad. Lincei*, t. 11, 1er sem. 1902, pp. 374, 463 et 531 ; 2e sem. 1902, p. 139.

atteint ainsi plusieurs longueurs d'onde, et il est facile de voir que, dans un champ un peu intense, la biréfringence du liquide concentré est du même ordre de grandeur que dans le quartz cristallisé. On a donc dans ce liquide un phénomène particulièrement net, bien plus marqué que ne l'est par exemple le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique, et qui se prête très bien à des mesures.

Majorana l'a soumis à une étude très soignée ; il a trouvé que la biréfringence est souvent accompagnée de dichroïsme, et il a cherché comment la biréfringence variait avec la nature des échantillons et avec l'intensité du champ magnétique. Il a vu que non seulement la grandeur et le signe de la biréfringence peuvent changer, mais que les lois auxquelles elle obéit varient quand on remplace le fer Bravais ancien par d'autres solutions d'hydroxyde ferrique et même par des échantillons plus récents de la même préparation pharmaceutique. Il a indiqué des cas où le dichroïsme existe seul, sans biréfringence appréciable ; ce dichroïsme se traduit alors par une rotation « bimagnétique » (1), (c'est-à-dire indépendante du sens du courant) de la vibration rectiligne incidente qui tend à se rapprocher de la direction des vibrations les moins absorbées. Ces cas étaient relativement rares, et le plus souvent c'était la biréfringence qui paraissait la propriété la plus facile à constater et à étudier.

Cette biréfringence qu'on peut donc appeler « phénomène de Majorana » se produit aussitôt que le champ magnétique intervient et disparaît avec lui. Cela a conduit tout d'abord à le rapprocher du phénomène de la polarisation rotatoire magnétique et du phénomène électro-optique de Kerr. C'est dans cette direction que Voigt a cherché à en donner une

(1) Majorana, *Rendiconti Accad. Lincei.*, t. 11, 2e sem. 1902, p. 90.

explication théorique. Mais le fait que Majorana a cherché en vain à le mettre en évidence dans des solutions véritables renfermant le fer à l'état vraiment dissous, l'importance du choix de l'échantillon soumis aux essais, et certains caractères du phénomène, tout cela montrait qu'il ne fallait pas y voir une propriété générale nouvelle des milieux soumis à l'action du champ magnétique. C'est alors que Schmauss (1) a fait la remarque très importante que les solutions sur lesquelles Majorana expérimentait, étaient des solutions colloïdales et a supposé que les particules ultramicroscopiques en suspension dans ces liquides devaient s'orienter sous l'action du champ magnétique. A l'appui de cette hypothèse, il a trouvé que si on ajoute à un colloïde actif de la gélatine, et qu'on laisse le mélange se prendre en gelée dans le champ de l'électro-aimant, la gelée obtenue retirée du champ restait biréfringente. De même en laissant évaporer une goutte de fer Bravais sur une lame de verre dans un champ magnétique, le dépôt obtenu garde les propriétés d'une lame cristalline et rétablit vivement la lumière entre deux nicols croisés.

Nous avons nous-mêmes (2) poursuivi d'assez longues recherches sur ce phénomène, espérant qu'il pourrait précisément fournir quelques renseignements sur la structure des particules ultramicroscopiques de ces colloïdes. Nos expériences où nous avons poursuivi parallèlement les observations magnéto-optiques et les observations au microscope, nous ont permis d'abord de vérifier et de compléter l'explication donnée par Schmauss.

1° Nous avons étudié en premier lieu un échantillon de fer

(1) Schmauss, *Drude's Annalen*, t. 12, p. 186 ; 1903.

(2) Cotton et Mouton, *C. R. Ac. Sc.*, t. 141, pp. 317 et 349 ; juillet et août 1905. — *Soc. fr. de phys.*, 17 novembre 1905. Le détail de ces recherches sera publié incessamment.

Bravais datant de 1882 : ce liquide était assez actif pour que nous ayions pu étudier séparément les deux indices de réfraction ordinaire et extraordinaire qu'il possède dans le champ magnétique (1). Si on filtre ce liquide sur collodion, la partie qui n'a pas traversé la membrane présente une biréfringence magnétique énorme, tandis que le liquide qui a passé est tout à fait inactif. 2° Les liquides coagulés sont inactifs comme l'avait trouvé Majorana, mais si l'on produit la coagulation en présence du champ magnétique, le résultat est différent. Si l'on ajoute en effet avec certaines précautions la solution coagulante au liquide placé dans le champ, la biréfringence s'observe encore, et même elle ne disparaît plus complètement quand on supprime le courant. Des lambeaux du coagulum formé, retirés de la cuve ainsi restée biréfringente, examinés au microscope polarisant, rétablissent la lumière entre nicols croisés et se comportent comme des fragments de lames cristallines. 3° Si on laisse reposer le liquide plusieurs mois dans le flacon qui le contient, on trouve qu'il devient plus opaque à la partie inférieure. En prélevant alors des échantillons au fond et à la surface, on constate

(1) Pour cela une petite quantité de liquide est placée dans un prisme creux en verre disposé entre les pôles d'un électro-aimant de telle façon que la bissectrice de sa section droite soit parallèle aux lignes de force du champ. On place devant le prisme une fente éclairée par une source de lumière monochromatique et l'on examine comment se modifie l'image produite par les rayons déviés dans le prisme quand on fait passer le courant dans l'électro-aimant. On constate alors que l'image de la source se dédouble en deux autres dont la lumière est polarisée dans deux directions rectangulaires (parallèlement et perpendiculairement aux lignes de force du champ), qui se disposent de part et d'autre de la raie primitive et dans une position dissymétrique par rapport à celle-ci. Les vibrations parallèles aux lignes de force du champ subissent en effet une diminution d'indice à peu près double de l'accroissement qu'éprouvent les vibrations perpendiculaires.

que la biréfringence magnétique est nettement plus grande dans le premier cas. De plus, le signe de la biréfringence et la façon dont elle varie avec l'intensité du champ magnétique ne sont pas les mêmes pour les deux prises d'essais. Nous ajouterons encore, mais sans pouvoir entrer ici dans les détails, que nous avons pu expliquer par là le phénomène de l'inversion (changement de signe pour une certaine intensité du champ ou une certaine valeur de la température) qu'avaient signalé Majorana et Schmauss.

Tous ces faits montrent bien que le phénomène est lié à la présence de granules, que certains de ces granules ont des dimensions relativement assez grandes puisqu'ils subissent l'action de la pesanteur. Ces granules sont visibles sans difficulté dans tous les échantillons, ceux qui tombent étant naturellement beaucoup plus gros et par suite plus faciles à voir. Ils sont pourtant encore ultramicroscopiques et animés de mouvements très vifs et persistants.

Non seulement le phénomène n'existe que s'il y a des granules, mais on peut à volonté modifier à la fois la structure ultramicroscopique du liquide et la grandeur de la biréfringence. Nous avons obtenu ce résultat non plus avec le fer Bravais ancien, mais avec des solutions colloïdales de préparation récente, par exemple du fer Bravais ordinaire du commerce. Si l'on place des échantillons d'un tel liquide dans des tubes scellés que l'on soumet dans une étuve à 100° à des chauffages de plus en plus prolongés, *le liquide devient en même temps de plus en plus biréfringent*. Il suffit par exemple de chauffer pendant quatre heures pour que la biréfringence devienne environ 40 fois plus grande. On peut alors mesurer avec précision sa variation en fonction du champ : elle croît à peu près comme le carré du champ, sans inversion. En même temps que le liquide devient de plus en plus actif,

son aspect change : il devient plus visqueux, plus opaque, diffuse plus de lumière. L'examen ultramicroscopique montre que la *grosseur des grains est très nettement augmentée par le chauffage*. La solution primitive est difficilement *résoluble ;* le liquide chauffé pendant quatre heures renferme déjà des grains bien visibles sur lesquels la pesanteur commence à agir ; enfin le liquide chauffé plus longtemps encore renferme des grains, assez gros pour que l'hétérogénéité de la masse apparaisse sans l'emploi de l'éclairage ultramicroscopique, et dont les mouvements browniens ne sont pas persistants. Nous avons vu que la biréfringence était liée à la présence des grains ; nous voyons de plus que sa grandeur dépend de la grosseur de ces grains.

Nous ne développerons pas ici les résultats des expériences

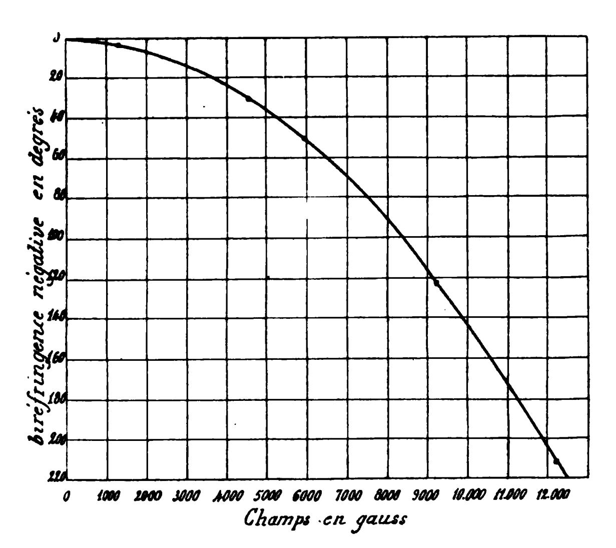


Fig. 16.

portant sur les autres liquides que nous avons étudiés ; ces liquides étaient intéressants parce que leur mode de prépara-

tiou était parfaitement connu. Nous nous bornerons à donner deux figures qui montreront que ces liquides peuvent eux aussi se prêter à des mesures précises et que les lois de variation changent très nettement d'un liquide à l'autre. La fig. 16 donne un exemple d'un liquide à biréfringence croissant en valeur absolue à peu près comme le carré du champ. On peut obtenir des courbes semblables, avec des liquides à biréfringence soit positive, soit négative. La figure 17 donne au contraire un exemple très net d'un cas où il y a une sorte de saturation déjà atteinte dans des champs relativement faibles.

Nous dirons encore quelques mots sur des observations faites avec un liquide jaune obtenu en appliquant à des électrodes de fer le procédé de Bredig et que nous appellerons

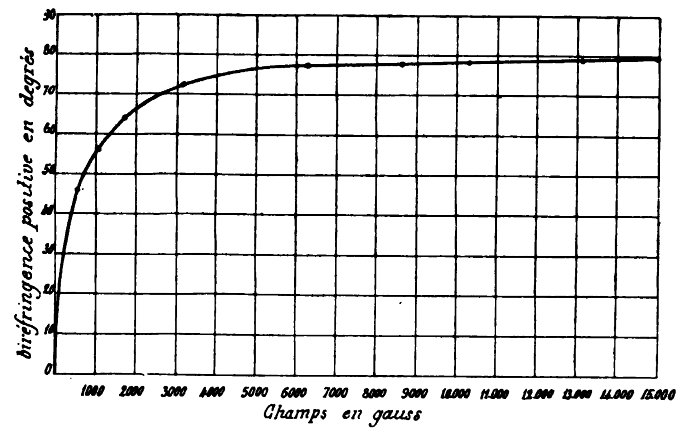


Fig. 17.

pour cette raison *fer de Bredig,* bien que certainement le fer y soit oxydé, au moins partiellement (1). Ce liquide jaune clair

(1) Voir Ehrenhaft, *Forschritte d. Physik,* t. 1, p. 164; 1902. — Billitzer, *Berichte,* t. 35, p. 1929 ; 1902. — Schmauss, *Physikal. Zeitschr.,* t. 6, p. 506; 1905.

garde pendant des mois quand on le met à l'abri de l'air son aspect colloïdal typique. L'examen ultramicroscopique montre des grains bien visibles comme ceux du platine ou de l'argent de Bredig. Il présente une biréfringence magnétique positive qui est faible à cause de la faible concentration, mais qui est pourtant assez grande pour que nous ayions pu mesurer sa variation avec le champ. La loi de cette variation est analogue à celle que représente la figure 17, avec cependant une croissance encore bien marquée dans les champs intenses. La façon dont la courbe s'élève rapidement au voisinage de l'origine explique qu'avec un tel liquide on puisse faire des expériences en remplaçant l'électro-aimant par des bobines sans fer parcourues par un courant.

Si l'on fait la même expérience de la pulvérisation électrique non plus dans l'eau mais dans la glycérine, on obtient un liquide gris qui présente à un degré extrêmement marqué le phénomène du dichroïsme magnétique. Ce dichroïsme est sensible dans des champs très faibles. Les grains en suspension dans ce cas sont beaucoup plus gros. Ils sont presque tous visibles avec l'éclairage ordinaire par transparence et si l'on observe un de ces grains ayant nettement une forme allongée en approchant du microscope un aimant un peu fort, on peut le voir s'orienter et tourner comme une boussole quand on déplace l'aimant. On va voir qu'on est conduit à admettre cette orientation pour les particules ultramicroscopiques des colloïdes.

Orientation des granules par le champ. — Le phénomène de la biréfringence magnétique est lié à la présence des granules ultramicroscopiques. Pour l'expliquer, on est conduit à admettre ou bien que les particules se disposent dans le liquide de façon à n'être pas également réparties dans

toutes les directions, ou bien que chaque particule dans le champ magnétique tend à prendre une orientation déterminée. On comprend que dans l'une et l'autre hypothèse, le milieu ne garde pas la symétrie d'un milieu isotrope.

On trouve en effet qu'il est biréfringent si l'on admet pour la répartition des particules des hypothèses particulièrement simples se prêtant à une étude théorique un peu détaillée. Par exemple, Otto Wiener (1) trouve théoriquement qu'un milieu stratifié formé de lamelles parallèles superposées acquiert les propriétés d'un cristal uniaxe dont l'axe serait perpendiculaire à ces lamelles ; il rend compte ainsi de ces phénomènes de biréfringence lamellaire dont quelques-uns sont connus depuis longtemps, et fait ressortir leur importance. On trouve encore qu'un milieu doit être biréfringent s'il renferme des obstacles ayant la forme de cylindres tous parallèles les uns aux autres, comme le serait un ensemble de fils tendus. Ce cas a été étudié théoriquement par Lord Rayleigh (2). Précisément, Kerr à la suite de l'observation rappelée plus haut a déjà admis que les particules s'alignaient de façon à former des files parallèles aux lignes de force. Cette explication, comme nous aurons l'occasion de le rappeler plus loin, a été aussi donnée d'autre part par Braun (3).

(1) O. Wiener, *Physik. Zeitschr.*, t. 5, p. 332 ; 1904.
(2) Lord Rayleigh, *Philos. Magaz.*, t. 34, p. 481 ; 1892.
(3) Enfin on peut citer l'hypothèse faite par Havelock (*Proc. of the Roy. Soc.*, A t. 77, p. 170 ; 1906) qui retrouve par le calcul certains des caractères de la biréfringence magnétique en admettant que les particules isotropes ont des distances moyennes variables avec la direction et forment un ensemble assimilable à un réseau à mailles parallélipédiques. Certains faits ne nous permettent pas de nous rallier à cette explication : par exemple, les liquides à biréfringence négative ne sont pas diamagnétiques. La théorie de Havelock s'appliquerait peut-être aux phénomènes que présentent les pellicules de gélatine colorée (Voir plus loin).

Nous avons donc été amenés à chercher directement à l'aide de l'ultramicroscope si les particules des liquides colloïdaux actifs soumis à l'action du champ magnétique s'ordonnaient de façon à former des files ou des assemblages réguliers. Un bloc de verre analogue à celui qui a été décrit dans le chapitre III a été taillé de façon à ce qu'on puisse l'engager entre les pièces polaires d'un électro-aimant produisant un champ d'environ 13.000 unités, et a servi à examiner divers liquides actifs. Nous avons observé que dans ce champ, l'aspect de la préparation ne semblait pas du tout modifié. Quand on distingue très bien les particules les unes des autres (fer Bredig par exemple), elles restent indépendantes et leurs mouvements browniens ne paraissent pas être changés. Dans le cas où les granules sont trop nombreux pour qu'on puisse bien les distinguer les uns des autres (fer Bravais très actif par exemple), le champ magnétique ne paraît créer aucune structure. Les particules, en d'autres termes, ne paraissent pas s'associer, ou du moins si elles forment des assemblages, ces assemblages eux-mêmes sont encore beaucoup plus petits que la longueur d'onde. Bien que la préparation fût très mince, nous avons vu cependant qu'elle suffisait pour produire une biréfringence très nette. Lorsqu'on observe par transparence entre deux nicols croisés, on voit nettement tout le champ s'éclairer, mais l'action individuelle de chaque particule est trop faible pour qu'on puisse voir, en observant par transparence, autre chose que cet éclairement général.

Dans le champ sensiblement uniforme qui était employé ici. la mise en circuit de l'électro-aimant ne déplace que très peu les particules. Celles-ci pourtant sont magnétiques. Cela résulte non seulement du fait que la solution dans son ensemble est faiblement magnétique et que le liquide intermicellaire est de l'eau presque pure, mais aussi de l'observation

directe quand on la fait dans un champ non uniforme. L'expérience peut même se faire sans microscope : si on laisse dessécher dans un tel champ une goutte d'un des liquides employés, les particules viennent se concentrer dans les régions où le champ varie rapidement et y forment des amas très visibles sur la préparation sèche.

Des particules formées d'une substance plus magnétique que le milieu qui les entoure doivent nécessairement s'orienter dans un champ suffisant si elles sont allongées ou si elles ont une structure anisotrope. C'est donc dans l'orientation (et non dans l'alignement) des particules du colloïde que l'on est conduit à chercher l'explication du phénomène.

Le fait qu'on observe encore dans le champ magnétique les mouvements browniens sans modification sensible nous permet de préciser celle que donnait Schmauss. Ce sont ces mouvements qui, s'opposant à l'action directrice du champ magnétique, font que la biréfringence magnétique croît avec l'intensité du champ, empêchent qu'une « saturation » complète s'observe là où les mouvements sont peu intenses, et même que ce phénomène apparaisse, pour les champs que nous avons pu employer, dans les liquides où ces mouvements sont plus vifs. On s'explique encore que lorsque les particules grossissent, la biréfringence magnétique devienne plus nette (1).

Les particules ne sont pas assimilables à des sphères isotropes. — Des expériences d'une autre nature nous permettent d'affirmer que les granules en suspension dans les

(1) En même temps les propriétés magnétiques elles-mêmes du liquide envisagé dans son ensemble, doivent devenir plus marquées puisque ces propriétés doivent dépendre de l'orientation plus ou moins complète des granules.

solutions colloïdales étudiées ne peuvent être à la fois sphériques et isotropes comme le seraient par exemple des gouttelettes liquides. Elles se rapportent à l'étude que nous avons faite des phénomènes de polarisation rotatoire magnétique dans les milieux colloïdaux étudiés (1). Sans nous occuper ici des caractères particuliers que présente ce phénomène dans les colloïdes dont il s'agit, il nous suffira de dire ce qu'on observe en ajoutant de la gélatine à ces liquides, et en laissant le mélange se prendre en gelée dans le champ magnétique : non seulement la gelée obtenue retirée de l'électro-aimant reste biréfringente, comme l'avait trouvé Schmauss ; mais si on l'étudie dans la direction qu'occupaient les lignes de force on trouve qu'elle agit maintenant sur la lumière polarisée. Elle a un pouvoir rotatoire qui change de signe quand on retourne la cuve face pour face : en d'autres termes, le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique se trouve lui-même fixé. Nous avons de plus montré par des expériences directes que la gelée se comporte comme un véritable *aimant transparent* : si on la met à nouveau dans l'électro-aimant, elle tend à prendre une position d'équilibre bien déterminée. Ces faits s'expliquent très simplement : les particules étaient orientées pendant la prise en gelée ; elles le sont restées par suite de la présence de la gélatine quand on a supprimé le champ directeur, et elles ont conservé une aimantation résiduelle.

Or, si l'on soumet aussi à l'action du champ magnétique le mélange de gélatine et de colloïde qu'on a laissé auparavant prendre en gelée *en dehors* de l'électroaimant, on trouve que le pouvoir rotatoire résiduel peut encore être constaté dans certains cas, mais il est toujours plus faible. Cette expérience

(1) Cotton et Mouton *Soc. fr. de Phys.*, 4 mai 1906.

ne pourrait pas s'expliquer si les particules étaient à la fois sphériques et isotropes, tandis qu'on comprend aussitôt que si elles présentent quelque dissymétrie dans leur forme ou dans leur structure, le résultat doit être différent suivant qu'on les laisse ou non libres de s'orienter.

En résumé, toutes les expériences faites sur les propriétés magnéto-optiques de l'hydroxyde de fer colloïdal nous paraissent conduire nécessairement à cette conclusion que les particules sont orientées par le champ magnétique, et nous pensons qu'une étude simultanée des propriétés magnétiques et magnéto-optiques fournit un moyen d'avoir dans un cas particulier des renseignements indirects sur la forme et la structure des granules colloïdaux. Cette étude ne va pas sans quelques difficultés expérimentales assez grandes, mais les tentatives que nous avons faites dans cette direction nous ont amené à cette conclusion que les deux hypothèses qui restent admissibles : particules allongées, particules formées d'une matière anisotrope, doivent être souvent toutes deux admises simultanément et interviennent toutes deux dans l'explication des faits observés. Pour le faire comprendre, nous devons indiquer les phénomènes que présentent des suspensions beaucoup plus grossières que les solutions colloïdales proprement dites.

Propriétés magnéto-optiques des suspensions de petits cristaux ou des précipités naissants. — On observe des phénomènes analogues à ceux que présentent les solutions colloïdales dont il vient d'être question avec des suspensions formées de grains beaucoup plus gros, visibles au microscope à la façon ordinaire. Cette fois la présence du fer n'est plus nécessaire et un grand nombre de substances peuvent être employées. Nous citerons d'abord à ce sujet les

observations de Meslin et de Chaudier (1) se rapportant au *dichroïsme magnétique*. Meslin pulvérise dans un mortier des cristaux variés de façon à obtenir une poudre très fine, qu'on tamise s'il est nécessaire, et met cette poudre en suspension dans des liquides divers, choisis de telle façon que les grains très fins ne se déposent que lentement. On observe comme précédemment en regardant normalement aux lignes de force d'un champ magnétique. Le plus souvent, on voit que la suspension se comporte comme un cristal dichroïque et absorbe inégalement les vibrations parallèles ou perpendiculaires aux lignes de force. Cette propriété s'observe dans un grand nombre de cas, et elle est parfois assez nette pour que la lumière naturelle traversant un tel liquide soit fortement polarisée, comme elle le serait par exemple par une tourmaline.

Meslin et Chaudier ont étudié le sens dans lequel le dichroïsme se manifeste : ils ont trouvé qu'il dépend non seulement de la nature de la poudre cristalline employée, mais aussi du milieu liquide dans lequel on la met en suspension et dont l'indice de réfraction notamment, intervient (2). Dans certains cas, on a pu étudier la façon dont la grandeur du dichroïsme varie avec l'intensité du champ magnétique et on a trouvé qu'à partir d'une certaine limite assez rapidement atteinte, la variation devient beaucoup plus lente.

Bien que ce soit le dichroïsme qui apparaisse le plus sou-

(1) Meslin, *C. R.*, t. 136 ; 1903 (plusieurs notes). Chaudier, *C. R.* t. 142, p. 201 ; 1906. Ces physiciens ont également signalé des cas où un champ électrostatique produit les mêmes phénomènes, en orientant lui aussi des particules (Meslin, *loc. cit.* — Chaudier, *C. R.*, t. 137, p. 248 ; 1903).

(2) Sans entrer dans plus de détails, notons seulement ici que si l'on met la même poudre successivement dans deux liquides d'indice respectivement plus et moins élevé que celui du solide, le signe du dichroïsme est renversé.

vent, il y a des cas où de telles suspensions présentent aussi une biréfringence magnétique. Meslin et Chaudier en ont signalé un certain nombre de cas. Ceux-ci ont été observés en expérimentant sur des poudres très fines. Il est bien évident d'ailleurs que pour qu'on puisse chercher si une vibration incidente rectiligne devient elliptique, il ne faudrait pas choisir une poudre grossière formée de grains sans doute irréguliers et assez gros pour qu'il faille tenir compte de la lumière qui a passé au travers. L'action individuelle de chaque fragment varie alors d'un fragment à l'autre, et le faisceau émergent au lieu d'être polarisé d'une façon définie n'est plus que partiellement polarisé.

C'est pour cette raison sans doute qu'en observant de notre côté des liquides renfermant des cristaux encore plus petits de carbonate de calcium, nous avons observé avec une égale netteté le dichroïsme et la biréfringence. Nous avons déjà indiqué antérieurement (ch. V, p. 88) comment nous opérions pour nous procurer ces petits cristaux, non par pulvérisation, mais à l'aide d'une réaction chimique (mélange de solutions étendues de carbonate de sodium et de nitrate de calcium). On obtient ainsi un liquide dans lequel se trouve un précipité en voie de formation et qui constitue en quelque sorte une transition entre un liquide colloïdal et une suspension grossière.

C'est précisément en examinant dans le champ magnétique ce liquide aussitôt après le mélange de manière à rechercher soit le dichroïsme, soit la biréfringence, qu'on constate que ces propriétés n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps, qui est le « temps mort » déjà mentionné à l'endroit cité, et dont nous avons attribué l'existence à la trop petite dimension des grains à ce moment. Mais bientôt, la réaction faisant des progrès, les phénomènes magnéto-optiques apparaissent

et croissent rapidement pour décroître ensuite lentement. Les mesures sont difficiles, parce que les deux phénomènes sont superposés, parce que leur grandeur varie rapidement et surtout parce que leur allure change avec la manière dont progresse la cristallisation. Nous avons déjà signalé en particulier le rôle que peuvent jouer dans cette cristallisation des germes ultramicroscopiques provenant d'une opération précédente, et dont la présence est nécessaire pour obtenir des résultats un peu réguliers. Nous avons indiqué aussi la manière de les faire intervenir. On obtient alors des suspensions plus régulières, plus stables aussi, renfermant des particules ultramicroscopiques ou de petits cristaux de l'ordre de grandeur du micron par exemple, et dont la forme commence à être visible par transparence. Ces liquides observés au bout de quelques minutes, donnent une biréfringence et un dichroïsme dont le signe est alors bien déterminé, et qui ne s'affaiblissent qu'assez lentement avec le temps. C'est dans ces conditions que nous avons pu essayer d'étudier la variation avec le champ : elle est analogue à celle que nous avons trouvée pour le fer de Bredig, et à celle que, de son côté, Chaudier a observée depuis.

Bien que dans le dernier cas étudié, les cristaux soient très petits, il n'y a aucune raison expérimentale d'admettre que, placés dans un champ magnétique uniforme, ils se comportent tout autrement que des cristaux plus gros. Si on étudie un précipité de carbonate de calcium dont on a laissé grossir les grains, on obtient, comme on sait, des rhomboèdres qui peuvent avoir plusieurs centièmes de millimètre de côté ; ceux-ci ont naturellement les mêmes propriétés qu'un gros rhomboèdre détaché par clivage d'un cristal de spath d'Islande. Or, on sait que si l'on suspend dans un champ magnétique uniforme un semblable rhomboèdre, formé

d'une substance bien pure, il s'oriente dans le champ (l'axe optique se mettant en croix avec les lignes de force). L'expérience donne un résultat si net, qu'on ne peut quand on la voit s'empêcher de penser qu'on pourrait sans doute utiliser ces phénomènes d'orientation : en les faisant intervenir pendant la cristallisation même, on pourrait modifier les conditions dans lesquelles elle se fait, favoriser par exemple telle ou telle forme cristalline, ou même obtenir avec certaines substances de gros cristaux.

On explique, comme on sait, cette orientation des cristaux dans un champ magnétique uniforme en admettant que les propriétés magnétiques sont variables avec la direction et qu'elles sont en général représentées par un certain ellipsoïde dont les axes correspondent à des *coefficients d'aimantation principaux*. Une sphère taillée dans un cristal s'oriente elle-même, et on peut dire que, quelle que soit sa forme, un fragment d'une substance anisotrope placé dans le champ est soumis à un couple directeur. Pour trouver quel est ce couple, il faut d'ailleurs connaître sa forme et son orientation optique. On voit que pour indiquer *a priori* cette orientation, dans le cas par exemple des poudres cristallines de Meslin, on aurait à résoudre un problème assez compliqué, qui supposerait une connaissance complète de l'ellipsoïde d'aimantation. Les données expérimentales que nous possédons actuellement sur le magnétisme des cristaux sont encore bien insuffisantes et ne permettent guère d'aborder ce problème. Mais il suffit de rappeler comment il se pose pour que l'on comprenne que, dans des poudres obtenues par broyage, les grains qui ne diffèrent pas énormément les uns des autres s'orienteront, même s'ils n'ont pas une forme allongée et si le champ est bien uniforme.

C'est également dans l'anisotropie de la substance en

suspension qu'il faut chercher à notre avis l'explication des phénomènes magnéto-optiques eux-mêmes, présentés par les suspensions, telles que celles qui ont été étudiées par Meslin. Celui-ci a proposé une explication du dichroïsme (1), où il traite les particules en suspension comme formées de lamelles isotropes qui, orientées par le champ, agiraient sur la lumière un peu à la façon d'une pile de glaces. Cette explication renferme certainement une part de vérité ; mais elle n'est pas suffisante, parce qu'on ne peut pas par exemple établir de cette façon la règle relative aux indices du solide et du liquide que Meslin a trouvée. Si l'on considère pour un instant un cristal de forme régulière, assez gros pour que l'on puisse négliger les phénomènes de diffraction et étudier simplement la réflexion et la réfraction sur les faces qui le limitent, on voit, en se plaçant dans des hypothèses particulièrement simples, que le dichroïsme provient de ce que les deux rayons polarisés de façon différente se réfléchissent à l'entrée et à la sortie du cristal avec une inégale intensité : celui qui est le plus affaibli par ces réflexions sera celui dont l'indice dans le corps biréfringent s'écarte le plus de l'indice du milieu ambiant. De même, si les cristaux sont assez gros pour qu'on puisse tenir compte de la lumière qui les a traversés comme des lames à faces parallèles, on s'explique qu'il y ait une biréfringence dans un sens déterminé.

Il est bien évident que si l'on passe à des cristaux ultramicroscopiques, les phénomènes de diffraction prennent une importance prépondérante : quand un miroir devient très petit, on passe sans discontinuité de la lumière réfléchie régulièrement à la lumière diffractée dans tous les sens ; de même quand une lame devient très petite, on ne peut plus parler en

(1) Meslin, *C. R. Ac. Sc.*, t. 136, p. 1059 ; 1903.

toute rigueur de lumière transmise régulièrement, et la diffraction doit intervenir pour expliquer les propriétés acquises par un faisceau de lumière qui a traversé un milieu renfermant un grand nombre de petits corpuscules semblables. Mais les phénomènes de diffraction, eux aussi, dépendent de la différence des indices des deux milieux limités par la surface de séparation, et bien que la diffraction sur des écrans biréfringents ne nous soit pas suffisamment connue, il est tout naturel de supposer que la structure anisotrope du corps jouant le rôle d'écran intervient encore de la même manière. Nous voyons donc en résumé que ces expériences sur les suspensions paraissent pouvoir s'expliquer sans qu'on ait à faire d'hypothèse précise sur la forme des particules qu'elles renferment.

Explication des propriétés magnéto-optiques des colloïdes. — Revenons maintenant aux colloïdes présentant les phénomènes magnéto-optiques étudiés et demandons-nous si les particules qui s'orientent dans le champ magnétique ont simplement une forme allongée ou si la matière qui les forme est anisotrope.

Plaçons-nous dans la première hypothèse. Imaginons pour simplifier que les particules isotropes sont formées d'une substance plus magnétique que le milieu qui les entoure : elles tendront alors à prendre la direction des lignes de force et on pourra les supposer toutes parallèles les unes aux autres, ce qui sera plus commode pour représenter les choses.

Si ces corps étaient très allongés, plus longs que la longueur d'onde, on peut considérer comme un fait d'expérience que le milieu renfermant toutes ces files parallèles devrait être dichroïque, les vibrations de Fresnel parallèles aux lignes de force étant plus affaiblies par transmission (dichroïsme positif).

Les expériences correspondantes ont en effet été faites sur les ondes hertziennes par Hertz lui-même (1) et des expériences analogues ont été réalisées sur les radiations calorifiques par du Bois et Rubens (2) : lorsqu'un réseau comprend un grand nombre de fils semblables de diamètre plus petit que la longueur d'onde, le faisceau transmis est polarisé dans le sens indiqué. D'une façon indépendante, Braun (3) a fait traverser à des ondes hertziennes un espace où se trouvaient alignées parallèlement les unes aux autres des colonnes verticales formées de briques posées les unes au-dessus des autres. Chacune de ces briques considérée isolément était plus petite que la longueur d'onde des radiations employées et jouait ainsi en quelque sorte le rôle d'un objet ultramicroscopique. On observait que ce milieu était biréfringent pour les ondes électriques employées.

Braun en conclut que ce doit être là l'explication du phénomène de Majorana et que le dichroïsme correspondant apparaîtrait si l'on employait une substance absorbante. D'après ce que nous avons dit plus haut, on n'arrive pas à voir en observant dans le champ magnétique les files que suppose Braun. Nous pensons qu'il faut modifier un peu son explication et admettre que les corps qui s'orientent ont dans toutes leurs directions des dimensions plus petites que la longueur d'onde. Il suffit que l'une de ces dimensions soit prédominante et que toutes les particules soient orientées de la même façon pour qu'on observe encore sensiblement les mêmes phénomènes ; il y a pour cela des raisons expérimentales (4)

(1) Hertz, *Journ. de Phys.* (2e s.), t. 8, p. 132 ; 1889.

(2) Du Bois et Rubens, *Wied. Ann.*, t. 49, p. 593 ; 1893 et *Ber. physik. Gesel.*, t. 2, p. 77 ; 1904.

(3) Braun, *Physik. Zeitschr.*, t. 5, p. 202 ; 1904.

(4) Dans les expériences faites par du Bois et Rubens sur les résonnateurs

et des raisons théoriques (1). Braun lui-même pensait qu'il aurait obtenu les mêmes résultats s'il avait pu disposer ses briques au hasard, mais toutes parallèlement les unes aux autres sans former de colonnes verticales.

Avec cette correction, la théorie de Braun nous paraît devoir expliquer dans un certain nombre de cas les propriétés magnéto-optiques étudiées ici. Nous donnerons comme exemple l'observation citée plus haut des suspensions de fer dans la glycérine dont le dichroïsme est si net et où les particules sont des fragments irréguliers d'une substance opaque.

Mais dans un plus grand nombre de cas, nous pensons qu'il faut supposer que les particules des colloïdes actifs sont elles-mêmes formées d'une substance anisotrope. Sans entrer ici dans le détail des raisons qui nous font admettre cette hypothèse, nous ferons remarquer que dans la théorie de Braun, il paraît difficile d'expliquer que la biréfringence et le dichroïsme ne gardent pas un signe constant, mais qu'il y a des liquides *positifs* et des liquides *négatifs*. On explique bien dans cette théorie l'existence d'une des classes de liquides, ceux où les particules s'orientent parallèlement aux lignes de force ; mais on ne peut pas expliquer les propriétés

pour l'infra-rouge, on observe la réflexion sur des plaques portant parallèlement les unes aux autres un grand nombre de rectangles pareils découpés dans un dépôt d'argent et de dimensions inférieures aux longueurs d'ondes employées. Dans tous les cas les vibrations parallèles à la longueur des résonnateurs se réfléchissent mieux que les vibrations perpendiculaires. Elles doivent donc être plus affaiblies par transmission.

(1) La théorie dans ce cas est plus difficile à établir complètement, mais on est conduit encore ici à admettre que les conclusions générales restent sensiblement les mêmes. C'est ainsi qu'une théorie donnée par Lampa pour expliquer les propriétés biréfringentes des milieux cristallisés consistait précisément à admettre qu'ils renferment des particules en forme d'ellipsoïdes tous semblablement orientés.

des liquides de l'autre sorte en admettant que les particules se mettent en croix avec le champ (Schmauss). Nous avons en effet trouvé que les particules dans tous les liquides étudiés étaient toujours plus magnétiques que le milieu qui les entourait. Si les particules au contraire sont formées d'une matière anisotrope, on comprend que cette anisotropie interviendra dans le phénomène optique. Elle interviendra de deux façons : directement d'abord et aussi indirectement en modifiant l'orientation des particules qui, si elles sont allongées, pourront très bien se mettre en croix avec les lignes de force.

Quand nous disons que ces particules sont anisotropes, nous ne voulons pas affirmer par là qu'il s'agit de véritables cristaux très petits : il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence de faces et peut être l'anisotropie est-elle liée aux propriétés ferro-magnétiques des substances dont elles sont formées.

Mais rien n'empêche de supposer que les granules soient des cristaux. Il ne faut pas oublier en effet que ce ne sont pas les *granules* chargés, mais les *micelles* que l'on peut étudier chimiquement et pour lesquelles les analyses indiquent une composition qui varie d'une façon continue.

Non seulement les résultats de ces analyses, mais aussi certaines des propriétés magnétiques des substances étudiées s'accordent bien avec cette hypothèse de cristaux entourés de matière étrangère, de sorte qu'il y aurait continuité entre ces liquides colloïdaux et les suspensions plus grossières qui présentent les mêmes propriétés magnéto-optiques.

Phénomènes optiques produits par des structures ultramicroscopiques régulières. — Nous avons cherché à expliquer dans ce qui précède des phénomènes optiques

comme la biréfringence accidentelle ou les phénomènes de Majorana par l'existence des granules que l'on voit. Inversement, il y a des cas où l'étude des propriétés optiques permet d'aller plus loin que l'ultramicroscope lui-même et indique l'existence de granules qu'on ne peut pas séparer ou de structures régulières invisibles directement. Les recherches auxquelles nous faisons allusion ont été surtout poursuivies par Ambronn et Braun.

Braun (1) a étudié notamment les dépôts métalliques obtenus par pulvérisation de cathode (dans des tubes de Geissler) dont Kundt et Dessau avaient signalé les propriétés biréfringentes (2) ; il a trouvé aussi que l'on pouvait obtenir également des dépôts nettement dichroïques en pulvérisant par la décharge d'une batterie un fil très fin de platine ou de fer tendu entre deux glaces de verre. De semblables dépôts examinés par transparence au microscope ne montrent aucune discontinuité. Nous avons répété les expériences de Braun et examiné des dépôts nettement dichroïques : l'ultramicroscope ne nous a indiqué lui non plus aucune structure. Ces dépôts qui ont d'ailleurs l'aspect des dépôts d'argent obtenus chimiquement paraissent continus comme eux.

Braun explique les propriétés dichroïques qu'ils possèdent en admettant, comme on l'a vu précédemment, que les particules projetées par la décharge sont alignées et se comportent comme un réseau polariseur de Hertz. Nos observations nous ont montré qu'en réalité le phénomène est plus compliqué, et que le support intervient. En effet, en attaquant par un acide une région où le dépôt présente très nettement

(1) Braun, *Drude's Ann.*, t. 16, pp. 1 et 238; 1905.

(2) Maurain (*C. R.*, t. 142, p. 870 ; 1906) a récemment obtenu par ce procédé des dépôts à la fois dichroïques et biréfringents et a précisé les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour les obtenir à coup sûr.

le dichroïsme signalé par Braun, nous avons trouvé que la surface du verre mise à nu reste nettement biréfringente avec les mêmes lignes neutres, et l'ultramicroscope ne montre pas non plus sur cette surface de stries parallèles. Nous admettrions volontiers ici encore que les particules de métal pulvérisé par la décharge se sont orientées sous l'action des champs électrostatique ou magnétique (1) qui interviennent pendant qu'elle se produit et qu'elles ont laissé leur empreinte sur le support. Quoi qu'il en soit, qu'il s'agisse de grains alignés (au contact ou non) ou de grains dissymétriques orientés, Braun a tout à fait raison de faire remarquer que les propriétés optiques de ces dépôts nous indiquent une structure que l'ultramicroscope lui-même ne peut pas révéler.

Braun a rapproché ces phénomènes de ceux qu'Ambronn (2) avait observés sur des coupes faites dans certaines fibres végétales ou animales après traitement par un sel d'or ou d'argent et réduction ultérieure de ce sel. Braun, qui a répété ces expériences, donne dans son mémoire des planches coloriées se rapportant notamment à des coupes faites dans des bois de pin ou d'épicea, ou dans des fibres d'ortie. Les figures donnent une idée de la netteté du dichroïsme que présentent ces préparations, soit par transparence, soit quand on examine, comme il l'a fait aussi, en lumière réfléchie ; on vérifie alors, comme Braun l'a fait remarquer, que les vibrations qui sont le

(1) Maurain (*loc. cit.*) a montré que la présence d'un champ magnétique extérieur, agissant pendant la pulvérisation d'une cathode, rend nettement dichroïques et biréfringents des dépôts qui autrement ne montraient pas ces propriétés. Il a trouvé de plus que la conductibilité est alors différente suivant qu'on la mesure parallèlement ou perpendiculairement aux lignes de force du champ extérieur et dans le sens que l'on pouvait prévoir d'après le dichroïsme.

(2) Ambronn, *Gesell. Wiss. Leipzig*, décembre 1896.

plus affaiblies par transmission sont celles qui sont réfléchies avec le plus d'intensité.

Ces phénomènes ne sont d'ailleurs qu'un cas particulier de l'anisotropie que présentent très fréquemment des milieux organisés. Les micrographes qui ont signalé ces phénomènes ont beaucoup discuté sur leur interprétation. On trouvera dans le livre déjà cité de De Metz un résumé de cette discussion. Elle portait surtout sur la question de savoir si de tels milieux devaient leurs propriétés à l'existence de tensions mécaniques intérieures, ou bien s'il fallait admettre, avec Ambronn par exemple, que les micelles se comportent comme des corps anisotropes tous disposés de la même manière. Peut-être le désaccord n'est-il qu'apparent, car dans ces milieux hétérogènes, une action mécanique, une tension par exemple, peut avoir précisément pour résultat d'orienter de la même façon des éléments semblables.

C'est sans doute d'une manière analogue qu'on peut expliquer les propriétés dichroïques des pellicules de gélatine, colorées par de l'or ou de l'argent réduit et séchées à l'état de tension mécanique, propriétés qui ont été signalées par Ambronn et Zsigmondy (1).

Enfin, un cas particulièrement important de milieux naturellement biréfringents est celui des cristaux liquides de Lehmann. L'explication de la biréfringence qu'ils présentent et de leurs propriétés curieuses est encore, comme on sait, discutée. Les partisans de l'hétérogénéité de ces liquides invoquent en particulier le fait que ces cristaux liquides sont tou-

(1) Ambronn (*loc. cit.*) fait dessécher une pellicule de gélatine tendue et la traite par une solution de chlorure d'or qu'il réduit ensuite. — Ambronn et Zsigmondy (*Ber. d. Gesell. d. Wiss. Leipzig*, 31 juillet 1899) ajoutent à une solution de gélatine de l'or ou de l'argent colloïdal et font de même sécher à l'état de tension la gelée colorée ainsi obtenue.

jours plus ou moins troubles et diffusent la lumière. Lehmann au contraire admettrait que ces substances sont homogènes, mais que les molécules elles-mêmes y restent orientées. Il semble bien qu'on puisse penser, comme le fait M. Wallerant, que ce sont des particules relativement grosses qui restent ainsi orientées : il n'est pas nécessaire de supposer *a priori* qu'entre ces particules se trouve un milieu liquide de propriétés différentes. La biréfringence d'un milieu cristallisé dépendrait surtout de l'orientation de ces cristallicules et l'existence d'un *réseau* régulier ne serait nécessaire que pour expliquer les propriétés des cristaux proprement dits présentant des faces définies. Il est permis d'espérer que l'ultramicroscope pourra contribuer à la solution de ce problème que posent les cristaux liquides. Il y a toutefois à craindre qu'ici encore, cette structure régulière ne soit trop fine et se dérobe à l'examen direct.

CHAPITRE IX

LES OBJETS ULTRAMICROSCOPIQUES EN BIOLOGIE

Nous avons dit au début de cet ouvrage que les biologistes avaient été de tous les chercheurs les plus intéressés aux progrès du microscope. L'usage constant de cet instrument a enrichi de merveilleuses découvertes la science des êtres vivants ; et cependant, même sous sa forme actuelle, le microscope ne satisfait qu'imparfaitement aux désirs des biologistes, car il permet d'entrevoir dans les cellules des êtres vivants des structures très fines qu'il est impuissant à résoudre clairement et qu'on aurait certainement intérêt à connaître. Il y a de ces détails de structure de la matière vivante qu'on a toute raison de supposer beaucoup plus petits que les dimensions microscopiques, et l'on sait aujourd'hui que même des êtres vivants entiers, les « microbes ultramicroscopiques » échappent à l'œil armé des instruments les plus puissants.

La découverte de Siedentopf et Zsigmondy ne pouvait rendre de grands services dans la plupart des travaux morphologiques, puisque l'éclairage sur fond noir n'arrive pas à faireapparaître *dans une structure* délicate des détails beaucoup plus fins que ceux qu'un micrographe arrive à distinguer par les procédés ordinaires. Ce n'est guère que lors-

qu'on a dans un milieu suffisamment homogène de très petits éléments assez isolés les uns des autres que l'ultramicroscope semble *a priori* pouvoir être utilement employé. Cependant quelques observations que nous rapporterons plus loin sont de nature à faire regretter qu'un très petit nombre d'observateurs seulement se soit jusqu'ici attaché à regarder, à l'aide de cet appareil, quelques préparations, l'éclairage ultramicroscopique paraissant particulièrement propre à certaines recherches fines sur le vivant.

En dehors des tissus vivants eux-mêmes, des objets ultramicroscopiques sollicitent encore l'attention des biologistes; on sait en effet que les liquides qui sont contenus à l'état naturel dans les organismes végétaux ou animaux, ainsi que beaucoup de ceux qu'on peut en dériver, sont à l'état colloïdal : une bonne part de l'intérêt qui s'est attaché dans ces dernières années à l'étude des liquides colloïdaux en général tient à ce qu'on a pensé pouvoir expliquer par cet état, un grand nombre de propriétés de la matière vivante. Malheureusement la plupart des liquides organiques naturels ne se prêtent pas à un examen direct à l'ultramicroscope, et il faut souvent les modifier avant de pouvoir mettre leurs granules en évidence : nous chercherons à en connaître la raison et nous essayerons d'examiner dans quelle mesure, à défaut d'étude directe, les recherches récentes, en particulier les recherches ultramicroscopiques, sur les colloïdes inorganiques, peuvent jeter quelque jour sur l'explication des propriétés des colloïdes organiques.

Sans doute, nous devons regretter que nos connaissances sur les objets ultramicroscopiques soient aussi restreintes et que les quelques travaux qui ont été entrepris jusqu'ici pour appliquer l'ultramicroscope aux recherches biologiques aient donné des résultats assez maigres : il n'en faudrait pas con-

clure que les efforts entrepris dans cette direction doivent toujours rester stériles, et l'étude même des causes des échecs éprouvés peut à ce point de vue rendre des services. Il est presque sans exemple qu'une méthode physique nouvelle ait pu être immédiatement appliquée, d'une façon utile, aux recherches biologiques : il faut souvent, pour qu'une semblable application soit rendue possible, qu'un même observateur connaisse bien à la fois toutes les ressources des méthodes physiques et toute la complexité des matières à étudier.

Colloïdes organiques. — Nous n'avons étudié, pour ainsi dire, jusqu'ici, que des colloïdes minéraux dont la substance fondamentale est un corps de constitution assez simple et bien connue. Les colloïdes naturels dont nous allons avoir à nous occuper sont formés au contraire de corps dont la formule chimique très compliquée n'est même pas le plus souvent connue de manière approximative. Faisant le passage des uns aux autres, nous pouvons dire quelques mots d'abord de quelques colloïdes organiques obtenus synthétiquement et où se trouvent des composés dont la formule chimique est connue. C'est le cas de ces matières colorantes artificielles dont l'importance industrielle est si grande, et qui forment la majeure partie des colorants dont se servent à chaque instant les biologistes.

Un grand nombre de ces couleurs sont en solution dans l'eau à l'état colloïdal. Michaelis a observé à l'aide de l'ultramicroscope (1), que suivant leur nature, elles présentent toutes les transitions entre les colloïdes facilement résolubles dont nous avons examiné plusieurs exemples, et ceux qu'on

(1) Michaelis, *Virchows Archiv*, t. 179, p. 195; 1905.

n'arrive jamais à résoudre. Parmi les couleurs complètement résolubles, il cite le noir violet, l'induline, le bleu d'aniline soluble dans l'eau. Parmi celles qui s'éclairent plus ou moins vivement sur le trajet du faisceau lumineux, sans qu'à aucune dilution on y puisse distinguer des grains résolubles, il indique les bleus de méthylène et de toluidine, la thionine, le violet crésyl, le bleu Nil et le rouge Magdala. Enfin, un certain nombre d'autres couleurs montrent un aspect intermédiaire, c'est-à-dire que sur un fond non résoluble on peut y distinguer des grains plus ou moins abondants : ce serait le cas de la fuchsine, du violet de méthyle, du rouge neutre (1).

Michaelis fait cette remarque intéressante que ces couleurs se comportent de façon différente au point de vue des colorations histologiques. Les couleurs non résolubles sont celles dont les propriétés électives sont le plus marquées ; au contraire les couleurs complètement résolubles ne sont que des colorants diffus. Les couleurs incomplètement résolubles sont au point de vue de l'électivité, intermédiaires entre celles des deux autres classes. Enfin on peut, en modifiant le dissolvant, modifier l'aspect ultramicroscopique d'une couleur, la faire passer d'une classe à l'autre, et du même coup changer son degré d'électivité. Par exemple, en ajoutant de l'aniline à l'eau dans laquelle elle est dissoute, on rend la fuchsine complètement résoluble, et l'on modifie en même temps ses propriétés tinctoriales. C'est probablement à la nature colloïdale de ces couleurs que sont dues les modifications que leur font subir les histologistes en leur ajoutant suivant les cas des corps à réaction faiblement acide ou faiblement basique,

(1) Il est intéressant de noter ici que, d'après Michaelis, les grains de matières colorantes fluorescentes apparaissent dans le second appareil de Siedentopf avec la couleur de fluorescence de ces corps.

phénol ou aniline. On sait d'ailleurs que ces couleurs se modifient souvent avec le temps et qu'une solution doit parfois, pour posséder les propriétés qu'on attend d'elles, subir une maturation préalable.

Un autre exemple de colloïde organique où la matière en suspension a une composition chimique relativement simple, nous est fourni par les savons : l'eau de savon a, comme on sait, les propriétés d'un liquide colloïdal, et lorsqu'un savonnier fait l'opération du *relargage*, il coagule par un électrolyte (le sel marin) cette solution colloïdale. Le coagulum obtenu a, comme dans le cas des couleurs d'aniline, la propriété que ne possédaient pas la plupart des colloïdes minéraux, de se « redissoudre » quand on le remet en présence d'eau pure. Cette propriété, qui en fait des colloïdes *stables,* les rapproche des colloïdes naturels dont on ne sait pas encore faire la synthèse.

Colloïdes naturels. — Albuminoïdes. — Une partie des colloïdes que l'on rencontre chez les êtres vivants sont formés de substances ternaires : amidons, dextrines, gommes, glycogène, etc. ; mais les plus importants de ces colloïdes naturels sont ceux qui renferment de l'azote, parce qu'ils comprennent les albuminoïdes qui paraissent être les constituants mêmes de la matière vivante. A ce titre, ils méritent d'être plus spécialement envisagés : nous n'aurions d'ailleurs pas grand'chose de particulier à dire des matières ternaires en solution colloïdale telles que les dextrines, ou à l'état coagulé comme les amidons : seul le glycogène a été l'objet de recherches ultramicroscopiques. D'après Raehlmann (1) ce corps dont les solutions diffusent nettement la lumière,

(1) Raehlmann, *Berliner klin. Woch.*, p. 186, 22 février 1904.

montre de nombreuses particules, d'éclat sensiblement égal, et animés de vifs mouvement browniens dans les solutions assez concentrées. Ces mouvements s'affaibliraient et pourraient même disparaître dans les solutions diluées. Les granules appartiendraient certainement au glycogène, car une action diastasique capable de transformer ce corps en dextrine fait disparaître les grains. Biltz et Me Gatin Gruzewska (1) en opérant avec du glycogène particulièrement pur, ont pu confirmer que ses solutions étaient résolubles. D'après eux, les granules sont toutefois à la limite de visibilité quand ils sont dans l'eau pure, mais ils croissent peu à peu quand on ajoute de l'alcool. Lorsque la teneur en alcool atteint 50 0/0, ils peuvent présenter de vives colorations jaunes, rouges et violettes. Dans un alcool plus concentré encore, les particules augmentent d'éclat et des anneaux viennent entourer les images de diffraction.

Lorsqu'on examine un liquide naturel contenant des albuminoïdes, on le trouve souvent clair, et même lorsqu'on le fait traverser par un faisceau lumineux très intense, il diffuse peu ou pas de lumière : aussi se dérobe-t-il le plus souvent à l'examen ultramicroscopique. Cela ne prouve pas — il ne faut pas l'oublier — qu'il ne contient pas de granules. Deux causes peuvent concourir à les rendre invisibles : d'une part, leurs dimensions trop petites, d'autre part la trop grande ressemblance de leurs propriétés optiques avec celles de l'eau, au moins pour les rayons visibles qui ont été seuls employés jusqu'ici dans les recherches ultramicroscopiques. Comme exemple de liquide contenant des albuminoïdes à l'état de granules assez gros, on peut citer le lait (débarrassé du beurre par centrifugation par exemple ou par agitation

(1) Biltz et Me Gatin-Gruzewska, *Pflügers Archiv*, t. 105, p. 115; 1904.

avec l'éther) : le liquide qui reste après le départ du beurre est fortement opalescent, et contient de gros granules de caséine (1).

Une solution d'albumine prise à l'état naturel, le blanc d'œuf de poule, par exemple, diffuse mal la lumière et ne se prête pas à l'examen ultramicroscopique. Au contraire une telle solution diluée, et modifiée par chauffage de façon à ce qu'elle devienne opalescente, laisse voir des grains très nombreux. Much, Römer et Siebert (2) ont employé l'examen ultramicroscopique pour reconnaître ainsi l'albumine dans les urines ; ils caractérisent la gravité d'une albuminurie par la dilution qu'il faut donner au liquide pour ne plus apercevoir qu'un petit nombre déterminé de particules par champ microscopique. Behring, dans le laboratoire duquel ces recherches ultramicroscopiques ont été faites, va jusqu'à dire que l'appareil ultramicroscopique sera aussi nécessaire pour doser l'albumine dans les urines, que le polarimètre pour y doser le sucre (3). Peut-être faut-il faire quelques réserves, et remarquer avec Zsigmondy que l'emploi de la méthode est assez délicat : il faut éviter les dilutions excessives qui risquent d'introduire avec l'eau des particules accidentelles, et aussi n'effectuer autant que possible les dilutions qu'avec un

(1) Voir Lemanissier, *Thèse de médecine*, Paris, 1905. La dilution, nécessaire ici pour séparer les granules les uns des autres, doit être faite de préférence avec un liquide de même composition électrolytique : le meilleur serait peut-être le liquide à étudier filtré sur collodion.

(2) Much, Römer et Siebert, *Zeits. f. diät. und physik. Therapie*, t. 8, pp. 19 et 94; 1904.

(3) Behring (*Beiträge zur exp. Therapie*, Heft 10 ; 1905) se sert avec succès de l'examen ultramicroscopique pour mettre en évidence de petites quantités d'albumine du sérum qui traversent la membrane d'un dialyseur. Il est nécessaire pour cela de chauffer le liquide à examiner et de le neutraliser exactement par un acide faible.

liquide qui ne modifie pas les particules. Zsigmondy recommande de compter plutôt les particules dans le liquide peu dilué, en réduisant l'étendue du champ d'observation. Enfin il exprime le désir que dans les expériences ultérieures les auteurs indiquent avec autant de précision que possible, le volume du liquide dans lequel sont comptées les particules, pour que les résultats des divers travaux soient comparables.

Il y a donc certains cas où l'ultramicroscope a rendu des services pour l'examen de substances albuminoïdes, mais ces substances, comme on le voit, n'étaient pas prises à l'état naturel. Même dans ce dernier cas, où les particules ne sont pas visibles, les solutions possèdent encore toutes les propriétés des liquides colloïdaux, et on a des raisons d'admettre qu'elles sont, elles aussi, hétérogènes. On a même pu avoir indirectement, une idée des dimensions des granules : nous faisons allusion ici aux curieuses expériences de H. Devaux (1) sur l'étalement, à la surface d'une eau propre, d'une gouttelette d'un albuminoïde naturel, comme le blanc d'œuf par exemple. Cette gouttelette s'étend sur la surface liquide en formant une couche qui possède, comme un solide, une certaine cohérence et de l'élasticité ; mais qui perd complètement ces propriétés lorsqu'on distend la pellicule formée, de façon que son épaisseur devienne inférieure à une certaine valeur critique donnée (de 3 à 8 $\mu\mu$).

Nous sommes donc conduits à considérer la plupart des liquides albuminoïdes naturels comme des colloïdes dont les particules sont très fines et il est probable que cette petite dimension des particules, qui rend les échanges chimiques

(1) Devaux, *Journal de physique*, 1904 et *Procès-verbaux de la Société des sciences naturelles de Bordeaux*, novembre 1903 et décembre 1904.

plus faciles, doit être nécessaire à la matière vivante. Nous avons déjà rencontré parmi les colloïdes minéraux des liquides dont les particules étaient très petites, et pouvaient même échapper à l'examen ultramicroscopique. De tels liquides, au moins quand ils sont à l'état stable, ont un liquide intermicellaire assez différent de l'eau pure et contenant en particulier des électrolytes ; il doit en être de même des albuminoïdes. On sait en effet qu'ils contiennent toujours une certaine proportion de sels, dont une partie au moins peut leur être enlevée par dialyse. Ils donnent toujours aussi, lorsqu'on les calcine, une quantité plus ou moins grande de cendres.

Il semblerait donc indiqué d'étudier, pour les albuminoïdes comme on le fait pour les colloïdes minéraux, le liquide intermicellaire et les micelles. Cette étude malheureusement est très difficile : la filtration, sur collodion par exemple, ne donne pas d'aussi bons résultats qu'avec les colloïdes à grosses particules et une proportion notable de matière organique azotée traverse toujours la membrane (1). Il faudrait trouver une membrane nouvelle non perméable aux micelles et qui permettrait de savoir comment les électrolytes se répartissent entre les micelles et le liquide intermicellaire. Nous connaissons déjà des albuminoïdes qui ne sont stables qu'en présence d'une petite quantité d'électrolytes et dont on peut faire grossir les granules à volonté en les dialysant : ce sont les globulines. Cela ne paraît pas être le cas général, mais toujours on peut modifier beaucoup les propriétés des albuminoïdes en changeant la quantité d'électrolytes qui leur est ajoutée (2).

(1) Malfitano. *Comptes Rendus*, t. 139, p. 1221 ; 26 déc. 1904. Les expériences ont été faites avec de l'albumine desséchée, puis redissoute et chauffée jusqu'à opalescence.

(2) Emile Duclaux. *Traité de Microbiologie*, t. II, p. 281 et suivantes.

E. Duclaux a en particulier attiré l'attention sur le rôle spécial que semble jouer l'acide phosphorique dans les albuminoïdes. On en trouve toujours une certaine quantité dans les cendres et il est facile de voir dans certains cas, avec la caséine par exemple, qu'il se comporte autrement que les autres acides forts ou faibles. Il est d'ailleurs à remarquer que dans les mêmes liquides on trouve toujours du calcium ; celui-ci est probablement au moins en partie combiné à l'acide phosphorique, mais cet acide est trivalent, et à côté du phosphate insoluble qui doit être dans les micelles, il y a certainement d'autres phosphates solubles. Si l'on y joint qu'un certain nombre d'autres radicaux acides ou basiques sont encore en présence, on conçoit qu'il s'établisse entre eux des équilibres compliqués, qui se modifient plus ou moins sans cesser d'exister lorsqu'on change la richesse du liquide total en électrolytes. De là vraisemblablement cette stabilité que possèdent vis-à-vis des agents coagulants les albuminoïdes naturels, propriété par laquelle ils se distinguent des colloïdes inorganiques bien purifiés.

On a beaucoup insisté sous diverses formes sur cette « stabilité » des albuminoïdes naturels et des corps colloïdaux qui en sont dérivés, comme la gélatine. Hardy d'abord avait appelé *réversibles* ceux d'entre eux qui, comme cette dernière substance, donnent des gels se liquéfiant par changement de température et reprenant leur état primitif lors du refroidissement. Le nom de réversibles fut ensuite étendu par d'autres auteurs, notamment Pauli, à des corps qui subissent des transformations réversibles analogues sous l'influence d'autres facteurs. Zsigmondy en particulier appelle réversibles les colloïdes qui peuvent être desséchés et reprennent l'état de sols lorsqu'on leur ajoute de l'eau. La plupart des colloïdes orga-

niques sont dans ce cas, mais un certain nombre de colloïdes minéraux jouissent de la même propriété lorsqu'ils sont en présence d'un électrolyte capable de les maintenir à l'état de sols et qui ne disparaît pas, par exemple en s'évaporant, lors de la dessiccation. C'est le cas de certains hydroxydes ferriques qui contiennent du chlorure ferrique, du bleu de Prusse du commerce qui contient du ferrocyanure de potassium, et dont on peut préparer un sol stable par simple délayage dans l'eau. C'est le cas aussi de l'argent colloïdal de Carey Lea, du collargol, etc.... Cette réversibilité disparaît lorsque les hydrosols minéraux sont convenablement purifiés, c'est-à-dire lorsqu'on a pu appauvrir suffisamment leur liquide intermicellaire en électrolytes, et la différence qu'ils montrent avec les albuminoïdes pourrait tenir à ce que nous ne savons pas effectuer la purification de ces derniers.

Les mêmes colloïdes qui sont réversibles vis-à-vis de la dessiccation sont aussi généralement assez stables vis-à-vis de l'addition de certains électrolytes. A vrai dire, ces électrolytes dont on peut leur ajouter une assez grande quantité sans les précipiter, sont par exemple des sels neutres des métaux alcalins, comme il en existe déjà en petite quantité dans leur solution naturelle. C'est aussi seulement avec ces sels peu précipitants que l'on obtient, lorsqu'on en ajoute de grandes quantités, (1) des précipités qui se redissolvent dans

(1) On a cherché, comme on sait, à utiliser la précipitation des albuminoïdes par des doses massives de ces sels des métaux alcalins pour séparer d'une solution d'albuminoïdes diverses portions. Lorsqu'on augmente de plus en plus la quantité du sel, la précipitation n'est pas continue, et il y a des intervalles de concentration dans lesquels on n'observe pour ainsi dire aucune précipitation. On a admis que les portions qui se précipitaient ainsi les unes après les autres, correspondaient à des corps différents qui étaient mélangés dans la solution colloïdale primitive, et toute une terminologie a été créée en partant de là. Il ne semble pas malheureusement, que l'on puisse attri-

l'eau moins chargée d'électrolytes. Les mêmes liquides sont au contraire tout à fait instables vis-à-vis d'autres sels, tels que par exemple les sels de mercure, et les entraînent dans des précipités qui ne se redissolvent pas.

Cette propriété de supporter, sans se précipiter, l'addition de grandes quantités de certains électrolytes a fait donner par V. Henri (1) le nom de colloïdes *stables* à ces liquides. Non seulement ils sont stables eux-mêmes, mais en formant des associations avec des colloïdes vis-à-vis des mêmes agents, ils leur communiquent une certaine stabilité : ce sont des *colloïdes protecteurs*. C'est ainsi que l'on peut rendre stables des hydrosols métalliques en leur ajoutant de petites quantités de matières albuminoïdes. Zsigmondy apprécie précisément la valeur stabilisante de ces colloïdes en recherchant quelles quantités de ces corps doivent être ajoutées à un hydrosol d'or pour le protéger contre la coagulation par le sel marin (2). Il appelle *nombre d'or* d'un colloïde le nombre de milligrammes de ce corps qu'il faut ajouter à 10 cm^3 d'un hydrosol d'or rouge foncé pour empêcher tout juste le virage au violet par addition de 1 cm^3 d'une solution de sel marin à 10 0/0. Quand on examine le mélange, à l'ultramicroscope, avant l'addition du chlorure de sodium, on ne voit pas de changement sensible dans l'aspect des granules ultramicros-

buer autre chose qu'une valeur pratique à cette manière de classer les albuminoïdes. Les résultats sont différents suivant la nature du sel employé, la concentration de la solution dont on part, et un albuminoïde précipité et redissous dans l'eau ne se précipite plus exactement entre les mêmes limites de concentration saline. Il y a là un moyen utile de suivre, par exemple, les étapes d'une digestion, mais non de faire une classification naturelle des albuminoïdes.

(1) Voir V. Henri : Etat actuel de nos connaissances sur les colloïdes. *Revue générale des Sciences*, t. 15, pp. 1015, 1066, 1129 ; 1904

(2) Voir Zsigmondy : Zur Erkenntnis der Kolloïde, p. 67.

copiques, mais une diminution de l'amplitude des mouvements browniens. En répétant ces observations, avec de l'argent de Bredig, nous avons vu que la vitesse du transport électrique est en même temps beaucoup réduite (1).

En résumé, nous ne savons pas encore grand chose sur les substances albuminoïdes, mais il ne nous semble pas qu'il y ait lieu de leur attribuer des propriétés essentiellement différentes de celles que l'on connaît aux colloïdes minéraux et il nous paraît que pour en faire l'étude avec fruit il faudra pouvoir considérer, comme pour les autres colloïdes, les deux constituants de ce mélange hétérogène : les micelles et le liquide intermicellaire.

Diastases, toxines, etc. — On sait que certains liquides extraits des organes vivants jouissent de propriétés naturelles ou acquises remarquables qu'on rapporte à des substances hypothétiques qu'ils contiendraient. Bien que ces substances n'aient jamais été isolées, l'allure de leurs actions porte à les considérer aujourd'hui comme de nature colloïdale et à ce titre nous devons en parler ici.

Certains des liquides dont nous parlons sont des catalysateurs énergiques, capables, suivant leur origine, de favoriser des réactions chimiques différentes : par exemple de produire l'inversion du sucre de cannes, de saccharifier l'amidon, de coaguler la caséine, de peptoniser les matières

(1) On admet généralement qu'il se fait une association d'un ou de plusieurs granules des deux colloïdes. Quelques auteurs pensent que le colloïde protégé se recouvre d'une couche enveloppante du colloïde protecteur qui impose à l'ensemble ses propriétés. Il faut signaler à ce propos que Zsigmondy en cherchant à filtrer sur des bougies de Pukall des hydrosols d'or, a constaté que les particules étaient généralement retenues, tandis qu'elles ne le sont pas lorsque le colloïde est protégé.

albuminoïdes et même de les réduire à l'état de composés plus simples de formule chimique définie. Ces liquides qu'on appelle *liquides diastasiques* contiennent toujours des albuminoïdes et l'on est tout de suite amené à comparer leurs actions à celle des hydrosols métalliques par exemple. L'état colloïdal supposé des diastases peut rendre compte en effet facilement à la fois de l'intensité de leur action, et de l'importance des changements qu'elle subit par l'addition de divers réactifs, de l'affaiblissement constant de leur activité par filtration, et de la variabilité de cet affaiblissement avec le mode de filtration employé.

Ce rapprochement avec les hydrosols est trop classique, depuis le travail de Bredig, pour que nous ayions besoin d'insister. Nous nous bornerons à rappeler cette propriété signalée par Bredig pour les hydrosols métalliques, et encore inexpliquée, de perdre leurs propriétés catalytiques en présence d'un grand nombre d'agents toxiques. La nature même des diastases est encore inconnue aujourd'hui, et l'on ne sait s'il faut attribuer les propriétés diastasiques aux albuminoïdes mêmes, ou à d'autres substances colloïdales qui leur seraient liées. Cette dernière hypothèse est rendue très vraisemblable par les expériences de G. Bertrand qui a montré le rôle essentiel que joue le manganèse dans les processus diastasiques d'oxydation. On peut concevoir, par exemple, une oxydase comme formée d'un composé colloïdal du manganèse rendu stable par des albuminoïdes (Perrin).

On s'accorde aujourd'hui à rapprocher des diastases les *toxines* que l'on trouve dans les cultures de diverses bactéries et les *venins* tout à fait analogues qui existent dans les sécrétions de divers animaux. On sait que ces corps injectés à dose non mortelle aux animaux provoquent souvent l'appa-

rition dans leur sérum de propriétés antitoxiques. Ces sérums sont capables de neutraliser l'action des corps toxiques correspondants, soit qu'on les mêle au poison avant d'inoculer le mélange aux animaux, soit que l'injection des corps toxique et antitoxique soit faite séparément. Les toxines et les venins, aussi bien que les antitoxines, paraissent être de nature colloïdale. Bordet a le premier insisté sur le rapprochement qu'il y a lieu de faire, entre la fixation des toxines sur les éléments de l'organisme sensibles à leur action, et les phénomènes de teinture.

Il semble bien aussi que les actions réciproques des toxines et des antitoxines soient à rapprocher des actions des colloïdes les uns sur les autres. La nature colloïdale de ces corps pourrait expliquer les proportions différentes suivant lesquelles ils sont capables de se *neutraliser* suivant qu'ils sont ajoutés l'un à l'autre en une ou plusieurs fois (phénomène de Danysz-Dungern). La possibilité de « dissocier » plus ou moins complètement un mélange « neutre » de toxine et d'antitoxine lorsqu'il vient d'être préparé, tandis qu'au bout d'un certain temps, il est « consolidé », fait étudié par l'école d'Ehrlich, rappelle aussitôt la possibilité de « redissoudre » par certains procédés le gel formé par la précipitation d'un colloïde peu de temps après sa préparation, alors que le même gel résiste ensuite aux mêmes actions.

Toutefois, il intervient dans les actions de toxine et d'antitoxine une spécificité exacte que nous n'avons pas rencontrée dans les actions de colloïdes entre eux. La seule spécificité que nous ayions pu signaler dans les colloïdes minéraux est celle de certains électrolytes dont la présence est constante dans un colloïde de nature déterminée et qui ont des relations chimiques avec la substance fondamentale des granules.

Ces actions de toxines et d'antitoxines (1) ne semblent pas pouvoir se prêter à des investigations directes à l'ultramicroscope. Il n'en serait pas de même des actions voisines des *précipitines* qu'il serait probablement intéressant d'examiner à l'ultramicroscope avant qu'elles ne donnent naissance à des précipités visibles à la façon ordinaire. On sait qu'en injectant à des animaux des matières albuminoïdes (telles que l'albumine d'œuf ou le sérum sanguin) empruntées à des espèces différentes, on rend souvent le sérum des animaux ainsi traités capable de précipiter *in vitro* précisément la matière albuminoïde qu'ils ont reçue en inoculations. Aucune réaction de précipitines ainsi obtenues ne semble avoir été jusqu'ici suivie à l'ultramicroscope. M. Dujardin-Beaumetz a pu toutefois examiner directement à l'aide de cet appareil une réaction de nature évidemment semblable (2) : des cultures de péripneumonie des bovidés débarrassées de microbes par une filtration convenable peuvent être précipitées par le sérum d'un bœuf ayant eu une atteinte de cette maladie. La précipitation qui se manifeste d'ailleurs à l'œil nu, non par la formation d'un dépôt, mais par une opalescence très nette, est caractérisée à l'examen ultramicroscopique par les particules peu nombreuses, mais très brillantes qui apparaissent dans le liquide, au lieu des très nombreuses particules d'éclat très faible qu'on y observe lorsque le sérum employé est celui d'un bœuf normal.

Si au lieu de matières albuminoïdes, on injecte aux animaux des éléments figurés, tels que des bactéries, on peut donner à leur sérum la propriété d'agglutiner les éléments

(1) Les réactions réciproques des diastases et des antidiastases (qu'on obtient dans certains cas par l'inoculation des diastases), doivent évidemment recevoir la même explication que les actions de toxines et d'antitoxines.

(2) Dujardin-Beaumetz, *Ann. Inst. Pasteur*, t. 20, p. 465 ; juin 1906.

qui ont servi à l'inoculation : l'on dit alors que ce sérum contient des *agglutinines*. Dans d'autres cas, les éléments injectés étant par exemple des globules rouges du sang d'une espèce étrangère, le sérum peut acquérir la propriété de détruire ces éléments qui abandonnent alors dans le liquide leur hémoglobine : on dit que le sérum contient une *hémolysine*.

Donner un exposé, même succint, des modifications que ces diverses qualités acquises des sérums peuvent subir nous ferait sortir du cadre de cette étude : nous ne pouvons que signaler quelques faits qui rapprochent les agglutinines et les hémolysines des substances précédentes et qui tendent à affirmer le caractère colloïdal qu'on leur accorde souvent aujourd'hui.

La loi suivant laquelle les agglutinines se partagent entre des quantités croissantes de bactéries et le liquide ambiant rappelle d'après Biltz (1) la loi suivant laquelle une matière colorante (benzopurpurine) se partage entre des quantités croissantes d'un coagulum (alumine) et le bain de teinture, ou encore suivant laquelle la matière colloïdale d'un sol (bleu de molybdène) se partage entre diverses quantités d'une matière textile (soie) et le liquide.

L'agglutination d'une « suspension » homogène de bactéries par une agglutinine peut fournir une bonne illustration de l'action d'une précipitine sur les particules d'un liquide albumineux colloïdal.

Il faut noter d'autre part que l'on connaît bien ici, grâce aux travaux de Bordet (2) le rôle que jouent les sels dans l'agglutination. La part que prennent les sels qui accompagnent les colloïdes minéraux dans la précipitation réciproque

(1) Biltz, *Zeitschr. f physik. Ch.*. t. 48, p. 618; 1904.
(2) Bordet, *Ann. Inst. Pasteur*, t. 13, p. 238, 1899.

des colloïdes n'a au contraire pas été, à notre connaissance, déterminée avec précision. Les bactéries en suspension dans l'eau *pure* ne sont pas précipitées par l'agglutinine spécifique, et elles ne le sont par les sels seuls qu'à dose massive ; mais elles le sont en présence d'agglutinine dans les solutions salines même faibles, par exemple, dans la solution physiologique (environ 8 p. 1.000) de sel marin. Neisser et Friedemann (1) rapprochent ce phénomène, qu'on peut considérer comme une sensibilisation des bactéries par les agglutinines à l'action précipitante des électrolytes, du fait suivant signalé par eux : les bactéries à l'état ordinaire sont franchement transportées par le courant électrique vers l'anode, tandis que chargées d'agglutinine, elles ne subissent aucun transport appréciable, et finissent par être agglutinées à la place qu'elles occupent (par la diffusion des produits de l'électrolyse).

Les faits que nous venons de rapporter plaident en faveur de la nature colloïdale des diverses substances dont nous avons parlé et qui occupent une si grande place dans les recherches bactériologiques récentes. Toutefois, l'impossibilité jusqu'aujourd'hui absolue d'isoler ces substances des milieux albuminoïdes complexes dans lesquelles elles se rencontrent rend leur étude très difficile. Malgré l'intérêt de quelques résultats obtenus par des essais de filtration de liquides contenant des diastases, des toxines ou des hémolysines, nous sommes encore loin de pouvoir aborder l'étude de la « micelle » supposée de ces corps si intéressants.

Recherche des éléments figurés au moyen de l'ultramicroscope. Microbes ultramicroscopiques. — Nous avons indiqué que l'ultramicroscope pourrait servir à faire

(1) Neisser et Friedemann, *Münch. mediz. Woch.*, nº 19; 1904.

apparaître de très petits éléments épars dans un milieu suffisamment homogène. C'est un cas qu'on rencontre assez rarement dans l'étude des humeurs de l'organisme. Celles-ci, quand elles ne sont pas chargées de débris de cellules, contiennent toujours des substances colloïdales diffusant au moins un peu de lumière. Nous devons signaler à ce point de vue que l'humeur aqueuse de l'œil, qui est assez fréquemment employée comme milieu de culture par les bactériologistes, nous a paru remarquablement vide au point de vue optique.

Comme exemple de l'emploi de l'ultramicroscope à la recherche d'éléments figurés, on peut signaler les observations de D.-J. Davis (1) : dans le liquide cérébro-spinal puisé dans les cavités ventriculaires, on trouve des cils vibratiles épendymaires alors qu'on n'en trouve pas dans le liquide puisé dans les espaces subduraux. Ils ne sont visibles qu'avec l'éclairage de l'ultramicroscope à cause de leur grande finesse et de la faible différence d'indice qui existe entre eux et le liquide dans lequel ils baignent.

Le même auteur a pu à l'aide du même éclairage suivre les mouvements des granulations des leucocytes dans les points où ces éléments manifestent des mouvements amiboïdes ou émettent des pseudopodes. Ce procédé d'observation paraît en effet particulièrement propre, d'après les recherches plus récentes de Gaidukov (2) à mettre en évidence sur le vivant les particularités des mouvements des petits organismes : si l'on examine en particulier des oscillaires, petites algues filamenteuses dont les mouvements sont bien connus, en même temps que le filament entier se déplace, l'éclairage

(1) Davis. *Trans. of Chicago path. Soc.*, t. 6, 7 nov. 1904, in *Bull. de l'Inst. Past.*, t. 3, p. 700.
(2) Gaidukov. *Berichte d. d. Bot. Gesell.*, t. 24, p. 111 ; 1906.

ultramicroscopique montre les nombreuses particules bleues, rouges ou vertes qu'il contient se mouvant d'un mouvement ondulatoire. Lorsque le filament avance ou recule sans se courber, le même éclairage fait nettement apparaître sur ses bords une couche d'une substance sans strùcture, rendue visible par de petites particules qui peuvent y être englobées, et qui se meut toujours en sens inverse du filament. Lorsqu'elle arrive à l'extrémité du filament, cette gaine semble être abandonnée par lui. On la voit aussi dans des mouvements plus complexes du filament se mouvoir toujours en avant ou en arrière autour de lui, mais souvent d'un mouvement en spirale irrégulier.

Gaidukov a pu également très bien suivre les mouvements bien connus du protoplasme dans les poils staminaux de Tradescantia, et aussi dans les myxamibes de Chondrioderma (1). Il y a d'après lui certains de ces myxamibes égaux aux autres en surface, mais qui, à cause de leur faible épaisseur, ne se laissent voir vivants qu'au moyen de l'éclairage ultramicroscopique. L'englobement de très petites bactéries pouvait également être remarqué dans les mêmes préparations ainsi que les vifs mouvements qu'elles conservent après avoir été ainsi absorbées. Gaidukov décrit également les mouvements de bactéries ultramicroscopiques, plus exactement de bactéries qu'il n'a pu voir vivantes avec un très bon microscope éclairé à la façon ordinaire. Ces bactéries sont certainement de grandeur microscopique puisqu'il leur attribue une forme : ces

(1) Ces mouvements s'observaient aussi très bien dans des filaments de Vauchérie : il est à noter que dans ces filaments les granules de chlorophylle paraissaient tantôt verts et tantôt rouges (Comparer avec la remarque de Michaelis, p. 206, note). Voir pour toutes ces observations de Gaidukov, *Berichte d. d. Bot. Gesell.*, t. 24, pp. 107, 155 et 192 ; 1906, et *Centralbl. Bakter.*, IIe partie, t. 26, pp. 667 ; 1906.

observations prouvent toutefois, comme toutes celles que nous avons citées, avec quelle facilité l'éclairage ultramicroscopique met en évidence des objets différents du milieu par leur indice.

De petits éléments figurés, dont la recherche présenterait un intérêt tout particulier, sont ces microbes pathogènes qui par leur petitesse échappent à l'examen microscopique et dont le nombre va sans cesse croissant. On attribue aujourd'hui à de tels microbes des maladies de l'homme ou des animaux parmi lesquelles nous citerons la fièvre aphteuse, la péripneumonie des bovidés, la *horse sickness*, la peste bovine, la fièvre jaune, la clavelée et, d'après les travaux plus récents, la rage, la vaccine, l'anémie pernicieuse du cheval, etc. (1).

La manière dont on établit d'ordinaire qu'une maladie présentant tous les caractères d'une maladie virulente (inoculable) est due à un microbe ultramicroscopique, est, comme on sait, la suivante : on se procure au moyen d'un animal malade, soit une humeur (sérum ou sérosité), soit un liquide de broyage d'organe ou de tumeur dont on démontre la virulence par inoculation à un autre animal ; on filtre d'autre part sous pression le même liquide à travers une bougie siliceuse (bougie Berkefeld) ou de porcelaine (bougie Chamberland F par exemple). Le liquide qui traverse le filtre doit être virulent. On sait que des microbes de taille ordinaire, visibles, sont retenus par ces bougies et l'on a soin d'en mêler aux liquides à filtrer : ils doivent servir de test-objets et révéler par leur présence dans le liquide filtré si la bougie employée

(1) Sur l'état actuel de nos connaissances sur les microbes pathogènes ultramicroscopiques, voir dans le *Bull. de l'Institut Pasteur*, t. 4, pp. 337 et 385 ; 1906, une intéressante revue de Remlinger.

présente des trous ou des fissures, et si par conséquent l'expérience est sans valeur.

La méthode de recherche ainsi employée est basée sur cette hypothèse assez vraisemblable que, toutes choses égales d'ailleurs, des microbes doivent traverser les pores d'une bougie d'autant plus facilement qu'ils sont de plus petite taille. On sait d'ailleurs qu'on ne peut rien conclure du passage des microbes à travers les filtres relativement à leur grandeur absolue : les filtres les plus fins ont des pores de diamètre supérieur à celui des microbes de grande taille et ils n'en retiendraient aucun si le filtre agissait comme un simple crible : il faut faire intervenir pour expliquer l'action des filtres les phénomènes d'adhérence entre élément mobile et paroi, et l'on conçoit dès lors que beaucoup de circonstances peuvent modifier la « filtrabilité » d'un virus.

L'expérience a montré que les meilleures conditions sont de filtrer rapidement, en quelques heures au plus, car à la longue les microbes *microscopiques* arrivent à traverser la paroi filtrante en se cultivant dans ses canaux. Il faut filtrer sous une pression pas trop élevée (une fraction d'atmosphère) : on évite ainsi de colmater trop fortement les pores de la bougie par le dépôt des albuminoïdes contenus dans le liquide virulent ; un tel colmatage rend la bougie imperméable à tout virus. On tend à éviter aussi ce colmatage en diluant les liquides à filtrer. Enfin, il faut se rappeler que les bougies sont inégalement perméables : les bougies siliceuses de Berkefeld le sont plus que les bougies Chamberland F ; celles-ci, plus que les bougies de même fabrication marquées B qui arrêtent à peu près tout virus. Il y a lieu de noter au surplus que toutes les bougies de même marque ne sont pas toujours rigoureusement identiques entre elles à ce point de vue, et

aussi qu'on peut rendre une bougie plus perméable en diminuant son épaisseur.

Tous les virus filtrables que l'on connaît aujourd'hui renferment certainement chacun une espèce microbienne spécifique, mais ce microbe n'a encore été vu que dans un seul cas, et son existence est admise par analogie. C'est qu'on ne sait jusqu'ici — toujours à une exception près, celle de la *péripneumonie des bovidés* — cultiver aucune espèce ultramicroscopique, et que dans les virus filtrants, le nombre des microbes semble toujours diminuer par filtration, si l'on en juge d'après les quantités à inoculer pour produire la maladie chez les animaux d'épreuve. Dans ces conditions, la recherche de tels organismes devrait être faite dans les humeurs et surtout dans les organes de l'animal infecté, et l'on conçoit que cela serait extrêmement difficile. En effet, de tels milieux, à part quelques rares exceptions telles que celles de l'humeur aqueuse, sont très riches en particules inertes, et un objet ultramicroscopique ne présente précisément aucune forme qui permette de le reconnaître, parmi les particules au milieu desquelles il se trouve. Les mouvements browniens des très petits objets ultramicroscopiques présentent d'autre part, comme on l'a vu, des caractères tels qu'un microbe ultramicroscopique ne pourrait vraisemblablement pas s'en distinguer par la façon dont il se meut. L'emploi des colorants électifs, l'imprégnation par l'argent, qui rendent, comme on sait, des services pour la recherche des microbes visibles, pourraient peut-être encore ici être utiles, et permettraient de faciliter la recherche d'un procédé de culture qui seul fournirait la preuve que l'on a bien affaire à l'agent pathogène recherché.

En tout cas l'examen ultramicroscopique n'a conduit jusqu'ici à la découverte d'aucun de ces microbes qui soit nou-

veau, peut être d'ailleurs parce que très peu de recherches sérieuses ont été faites dans cette direction. Nous avons bien nous-mêmes pu voir avec la plus grande netteté un de ces microbes qui filtrent à travers les bougies, mais c'est précisément celui de la péripneumonie des bovidés dont la culture a pu être réalisée depuis assez longtemps à l'Institut Pasteur (1), d'abord dans des sacs de collodion fermés remplis de bouillon et placés dans la cavité péritonéale d'un animal ; puis hors du corps d'un animal, dans des mélanges de bouillon et de sérum. Les cultures ainsi obtenues sont légèrement opalescentes; on peut en faire des préparations microscopiques à la façon ordinaire, mais l'examen après coloration fait avec les meilleurs appareils microscopiques, ne montre qu'un fond granulé dont les éléments sont indistincts. Cela permet de dire que les microbes après teinture ont des dimensions qui sont encore au-dessous de la limite de visibilité microscopique, mais qui ne lui sont pas très inférieures. L'examen de la culture elle-même en bouillon (1), fait avec notre appareil, montre les microbes à l'état vivant sous l'aspect de très nombreux petits corpuscules brillants dont les mouvements ne paraissent pas se distinguer des mouvements browniens. Les particules inertes en suspension dans le bouillon lui-même ne sont pas ici un obstacle, parce que la comparaison avec le bouillon stérile servant de témoin montre une énorme différence entre le nombre des points brillants visibles dans les deux cas.

La plupart des microbes invisibles ne doivent pas être extrêmement petits, puisque les bougies serrées les arrêtent ;

(1) Nocard et Roux, avec la collaboration de Borrel, Salimbeni et Dujardin-Beaumetz, *Ann. Inst. Pasteur*, t. 12, p. 240; 1898.

(1) Les cultures examinées nous ont été obligeamment communiquées par M. Dujardin-Beaumetz.

il est donc très probable que l'on pourrait généraliser sans difficulté le résultat obtenu avec le microbe précédent, si l'on savait cultiver les autres. Il serait à vrai dire plus profitable de suivre la marche inverse, car l'on serait mieux armé pour rechercher un milieu de culture si l'on savait déjà caractériser le microbe.

Pour y arriver, de nouvelles recherches, on le voit, sont encore nécessaires. Elles nécessitent des observateurs déjà exercés à l'emploi des nouveaux appareils, car pour distinguer entre eux les divers objets ultramicroscopiques, pour apercevoir les variations qu'ils subissent lors de l'action d'un colorant par exemple, il faut, comme pour la microscopie ordinaire, une éducation préalable de l'œil. C'est un peu pour cette raison, et parce que peu d'observateurs s'en sont servi d'une façon continue, que les ultramicroscopes n'ont pas encore rendu, en ce qui concerne les objets qui intéressent spécialement les biologistes, tous les services qu'on en attendait, un peu impatiemment peut-être. Il ne faut pas oublier que cette méthode nouvelle n'a été créée qu'il y a trois ans, qu'elle peut encore être perfectionnée, et qu'on peut beaucoup attendre de la collaboration des physiciens et des biologistes pour rendre son emploi plus commode et plus profitable.

*
* *

D'une manière générale, nos connaissances sur les objets ultramicroscopiques sont encore bien peu avancées. Nous pensons toutefois avoir montré dans les chapitres qui précèdent, de quel intérêt sont ces études pour différentes branches de la science et comment, soit à l'aide des appareils ultramicroscopiques, soit à l'aide d'autres moyens d'investi-

gation, quelques résultats importants ont déjà pu être acquis. D'autres se laissent entrevoir, qui réclameront probablement encore la collaboration active des différentes disciplines scientifiques.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CHAPITRE VIII